

# **Wachstum von Wassertröpfchen in der Dampfphase**

Ein quantitativer Vergleich von  
Experiment und Theorie

**Diplomarbeit**  
im Fachbereich Chemie  
der Mathematisch–Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität zu Köln

vorgelegt von

**cand. chem. Alexander Fladerer**  
aus Köln

Köln 1998

*meinen Eltern in Liebe und Dankbarkeit*

## Dank

Herrn Prof. Dr. R. Strey danke ich für die Themenstellung, die ständigen Anregungen und Diskussionen sowie für die Unterstützung während der Durchführung dieser Arbeit.

Frau Dipl.-Chem. J. Bell und Frau Dipl.-Chem. A. Schätzlein danke ich für die Einführung im Umgang mit der Nukleationspulskammer, die Heranführung an das Thema „Keimbildung aus der Gasphase“, die gute Zusammenarbeit und viele hilfreiche Diskussionen.

Herrn Dipl.-Chem. S. Wonczak sei für seine Hilfestellung bei der Programmierung von Wachstumsrechnungen gedankt. Die Diskussionen mit ihm waren eine Freude.

Mein besonderer Dank gilt der Feinmechanischen Werkstatt unter der Leitung von Herrn H. Metzner, die jederzeit zur erfolg- und ideenreichen Lösung technischer Probleme bereitstand.

Herrn Dr. T. Sottmann danke ich für seine kritische Korrektur des Manuskripts. Für seine große Hilfsbereitschaft danke ich Herrn Dipl.-Chem. T. Sachert. Ebenso sei allen anderen Mitarbeitern des Arbeitskreises für das fruchtbare, kollegiale Klima gedankt.

## Erklärung

Ich versichere, dass die von mir vorgelegte Diplomarbeit selbständig und ohne unzulässige Hilfe angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen und Abbildungen - die anderen Werken dem Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht wurden. Die Bestimmungen der geltenden Diplomprüfungsordnung sind mir bekannt.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1997 bis Mai 1998 am Lehrstuhl I des Instituts für Physikalische Chemie der Universität zu Köln durchgeführt und von Herrn Prof. Dr. R. Strey betreut.

Köln, 14. Mai 1998



(Alexander Fladerer)

### Teilpublikationen:

A. Fladerer und R. Strey "Growth of homogeneously nucleated water droplets: a quantitative comparison of experiment and theory" in: B. H. Hale und M. Kulmala (Eds.), *Nucleation and Atmospheric Aerosols*, American Institute of Physics, Melville, NY, pp. 495 (2000).

A. Fladerer, M. Kulmala und R. Strey "Test of the applicability of Kulmala's analytical expression for the mass flux of growing droplets in highly supersaturated systems: growth of homogeneously nucleated water droplets" *J. Aerosol Sci.* **33**, 391 (2002).

A. Fladerer und R. Strey "Growth of homogeneously nucleated water droplets: a quantitative comparison of experiment and theory" *Atmos. Res.* **65**, 161 (2003).

# Inhalt

<b>Abstract.....</b>	<b>1</b>
<b>1. Einleitung.....</b>	<b>2</b>
1.1 Keimbildung und Wachstum.....	2
1.2 Literaturüberblick .....	6
1.3 Aufgabenstellung.....	9
<b>2. Theoretische Grundlagen .....</b>	<b>10</b>
2.1 Tröpfchenwachstumstheorie .....	10
2.1.1 Massenfluss .....	11
2.1.2 Wärmefluss.....	16
2.2 Einige Bemerkungen zur Anwendung der Mie-Theorie.....	17
<b>3. Experimentelle Ergebnisse .....</b>	<b>21</b>
3.1 Die Apparatur.....	21
3.1.1 Mischsystem .....	23
3.1.2 Nukleationspulskammer .....	23
3.1.3 Detektionssystem.....	24
3.2 Durchführung eines Wachstumsexperimentes .....	25
3.3 Vorgehen zur Ermittlung von Keimbildungsraten und Wachstumskurven ....	26
3.4 Wachstumskurven in Abhängigkeit von Temperatur und Teilchenzahldichten	30
<b>4. Vergleich und Diskussion .....</b>	<b>36</b>
4.1 Erhaltung von Energie und Masse .....	36
4.1.1 Graphische Ermittlung der Temperatur am Ende des Wachstumsprozesses .....	37
4.1.2 Rechnerische Ermittlung der Temperatur am Ende des Wachstumsprozesses .....	38
4.1.3 Iterationsrechnung zur theoretischen Bestimmung von Abbruchtemperatur und Abbruchradius .....	40
4.2 Wachstumsfunktionen .....	44
4.2.1 Ansatz der Wachstumsrechnung .....	45
4.2.2 Verschiedene Wachstumsfunktionen .....	46
4.2.3 Tröpfchenwachstum als Summe verschiedener Effekte.....	52
4.2.4 Die Wachstumsfunktion im Rekompensationsexperiment.....	53
4.3 Wachstum bei verschiedenen Temperaturen .....	55
4.4 Verbindung von Streu- und Wachstumsfunktion.....	57
4.5 Wachstumsfunktion und Teilchenzahldichte .....	60
<b>5. Zusammenfassung .....</b>	<b>62</b>
<b>A. Anhang .....</b>	<b>64</b>
A.1 Verwendete Substanzen.....	64
A.2 Verwendete Größen und Funktionen.....	64
A.3 Tabellen .....	65
A.4 Abkürzungs- und Symbolverzeichnis .....	67
<b>Literatur .....</b>	<b>69</b>

## Abstract

Das Wachstum von Wassertröpfchen im Anschluss an eine homogene Keimbildung wurde in einer Nukleationspulschammer bei 230 K, 240 K und 250 K gemessen. Verschiedene Anzahldichten von Teilchenpopulationen wurden durch Variation der Übersättigung erzeugt. Die experimentellen Wachstumskurven zeigen gute Übereinstimmung mit dem nach gängigen Theorien erwarteten Verhalten von diffusionsbestimmtem Wachstum. Berücksichtigung des Einflusses der freien Translation der Dampfmoleküle im Bereich großer Knudsenzahlen sowie der Dampfverknappung im Endstadium erlaubt eine quantitative Beschreibung des gesamten Kondensationsprozesses von der homogenen Keimbildung bis zum endgültigen, fast monodispersen Aerosol. Der Vergleich der gemessenen Wachstumskurven mit Vorhersagen verschiedener Wachstumstheorien zeigt, dass die Theorie von *Fuchs* und *Sutugin* ohne Anpassparameter eine genaue Beschreibung des Kondensationsvorganges liefert. Diese Schlussfolgerung wird gestützt durch die korrekte Beschreibung sowohl der Zeitabhängigkeit des Wachstums einzelner Tröpfchen als auch der Temperaturabhängigkeit und Abhängigkeit von der Anzahldichte des Aerosols.

# 1. Einleitung

## 1.1 Keimbildung und Wachstum

Aerosole beeinflussen die Chemie der Atmosphäre durch katalytische Wirkung außerordentlich. Sie spielen sowohl bei Reaktionen in der Troposphäre als auch bei der Entstehung der Wetterlage eine ebenso wichtige Rolle wie bei der Bildung des polaren, stratosphärischen Ozonlochs im antarktischen Frühling. Die Entstehung und zeitliche Entwicklung natürlicher und anthropogener Aerosole wird durch Kondensationsvorgänge wesentlich beeinflusst. Ihre natürlichen Prozesse sind Nebelbildung, Wolkenbildung und Niederschlag. Da die experimentelle Untersuchung der Bildung von Kondensationskeimen und ihr Heranwachsen zu Tröpfchen die Voraussetzung sind, atmosphärische Kondensationsvorgänge zu verstehen, ist die Forschung auf diesem Gebiet gerade heute wichtig, obwohl sich Physiker und Chemiker schon seit den bahnbrechenden Experimenten *Wilsons* 1897 [1] mit diesen Phänomenen beschäftigen.

Man unterscheidet Keimbildungs-, Wachstums- und Alterungsprozesse. Bei der Keimbildung entsteht aus einem übersättigten Dampf eine neue kondensierte Phase. Diese neue Phase kann sich an Partikeln die a priori im System enthalten sind (Aerosolteilchen, Ionen, Staubpartikel) bilden; man spricht dann von heterogener Keimbildung. Sie findet in der Regel bei atmosphärischen Prozessen statt, wo Kondensation an Ionen und Staubteilchen wie z.B. Rußpartikeln erfolgt. Entsteht die neue Phase ausschließlich durch statistische Zusammenlagerung ihrer Dampfmolekeln zu Clustern in Abwesenheit von Fremdpartikeln liegt homogene Keimbildung vor, die allerdings erst bei relativ hohen Übersättigungen des Dampfes stattfindet. Endpunkt der Keimbildung durch spontane Fluktuation ist die Bildung eines kritischen Clusters mit 10 bis 100 Molekeln. Dieser ist instabil und wird, wenn er ein Molekel dazugewinnt, zu einem makroskopischen Tröpfchen heranwachsen. Verliert er aber eins, wird er dem statistischen Zerfall anheimfallen. Die typische Zeitskala für die Keimbildung liegt unter einer Mikrosekunde. Das Wachstum der Keime zu Tröpfchen erfolgt im Millisekundenbereich.

Bei der Alterung der Tröpfchen kommt es zu Koagulation [2, 3] und zu Umlösung (*Ostwald-Reifung*; vgl. [4, 5]). Diese Prozesse finden alle im Sekunden- und Stundenbereich statt.

Abb. 1 zeigt den zeitlichen Zusammenhang von Keimbildung, Wachstum und Alterung.

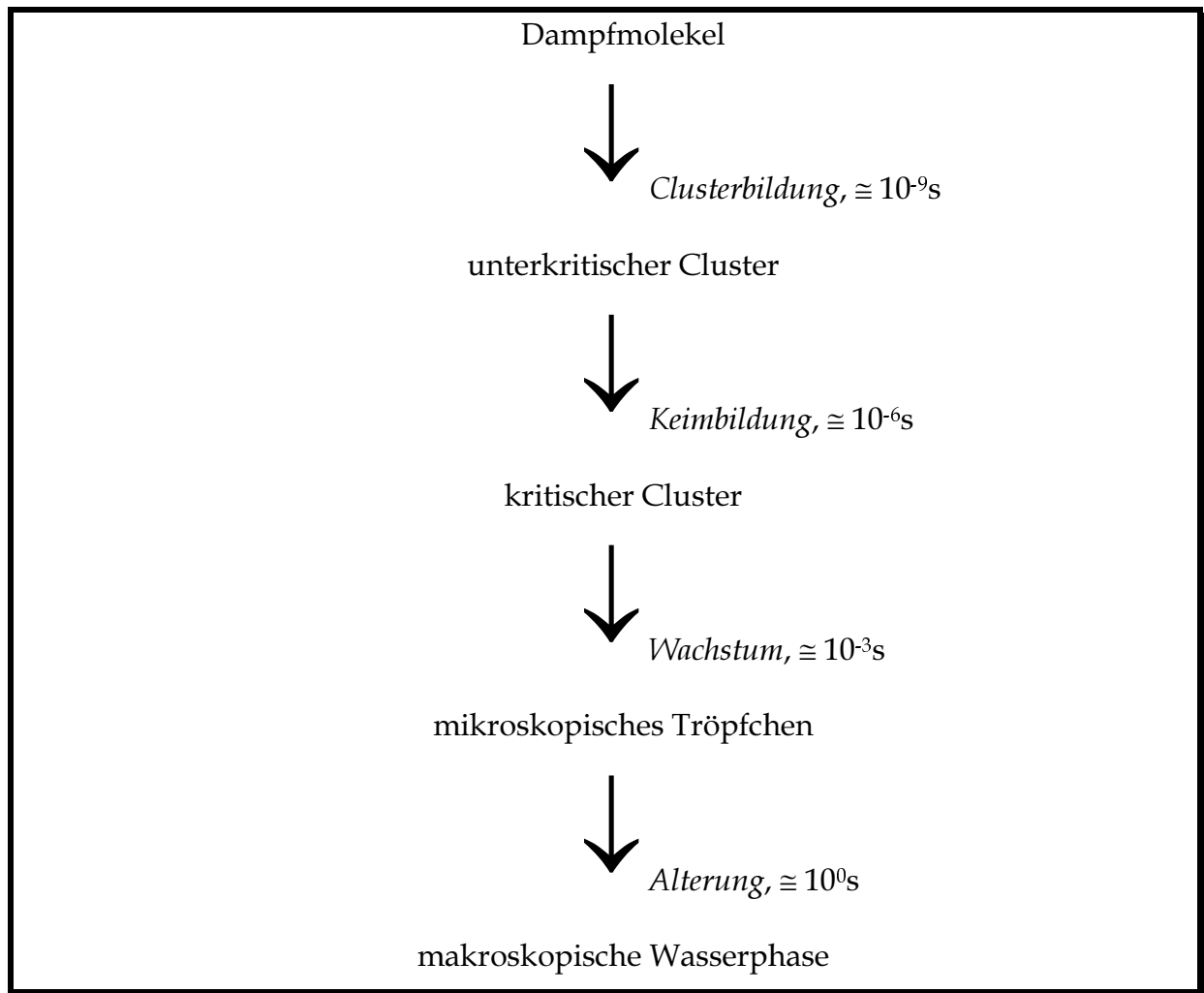


Abb. 1.1: Zeitlicher Zusammenhang von Keimbildung, Wachstum und Alterung

Versucht man die mit der Kondensation eines Dampfes verbundenen Prozesse qualitativ zu verstehen, ist ein experimenteller Aufbau nötig, der eine Trennung dieser Prozesse ermöglicht. Um ein quantitatives Verständnis zu erlangen, ist zudem noch die Beschränkung auf einfache Systeme erforderlich. Die Trennung von Keimbildung und Wachstum gelingt durch die Nukleationspulsmethode. Hier wird für einen kurzen Zeitraum von Millisekunden ein überkritisch übersättigter Dampfzustand erzeugt, während dessen Dauer sich Keime bilden können und zu wachsen beginnen. Während dieser Zeitdauer wird darauf geachtet, dass der Dampfverbrauch und die Entwicklung von Kondensationswärme das System nur vernachlässigbar beeinflusst. Anschließend wird die Übersättigung auf einen unterkritischen Wert zurückgeführt. Es findet zwar keine weitere Keimbildung statt, wohl aber das Wachstum der schon gebildeten Keime zu Tröpfchen (vgl. Abb. 1.2).



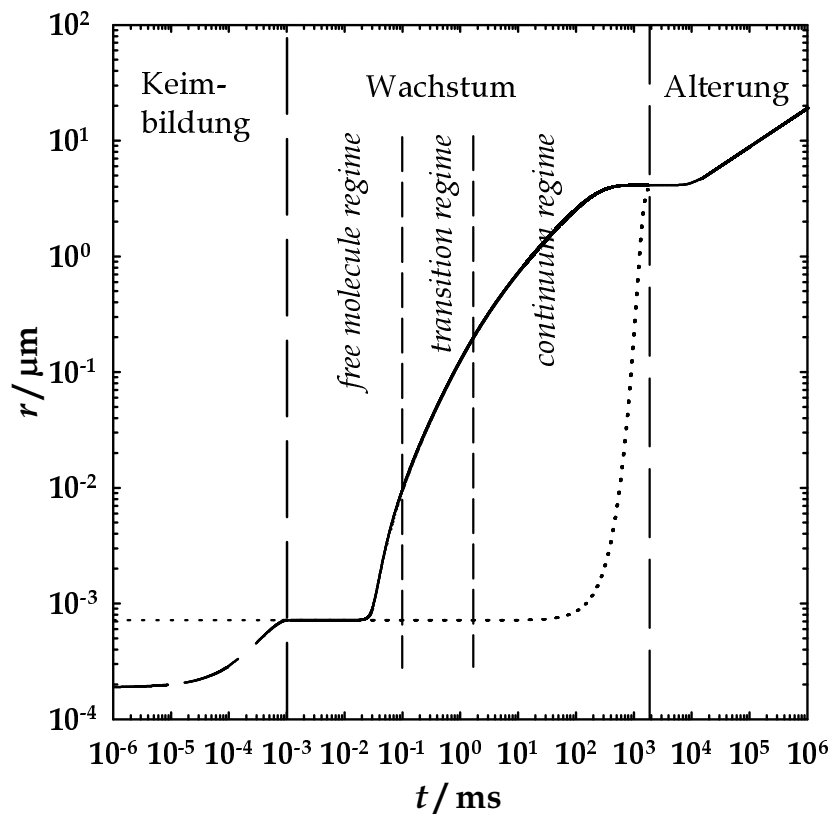


Abb. 1.2: Zeitliche Entwicklung des mittleren Radius einer  $\text{H}_2\text{O}$ -Aerosolteilchenpopulation (durchgezogene Linie) von der Keimbildung, über das Wachstum bis zur Alterung. Dargestellt sind die unterschiedlichen Entwicklungsbereiche. Nach einer nicht näher bekannten Keimbildungsphase (gestrichelte Linie) beginnt das Wachstum des Keimes. Es durchläuft zunächst das kinetisch bestimmte *free molecule regime* bis zu einem Tröpfchenradius von ca. 10nm. Bis zu einem Radius von 200nm schließt sich das *transition regime* an. Im darauffolgenden *continuum regime* findet das Wachstum diffusionsbestimmt statt. Nach Erreichen eines intermediären Gleichgewichtszustandes beginnt mit dem Hineinwandern des kritischen Radius (gepunktete Linie) in die Größenverteilung der Alterungsprozess (*Ostwald-Reifung*).

Zuerst ist das Wachstum kinetisch bestimmt (*free molecule regime*<sup>1</sup>). In diesem Größenbereich (bis 10nm) finden für das Wachstum Gleichungen, die der kinetischen Gastheorie entstammen Anwendung. Im *transition regime* (10 - 200 nm) ändert sich kontinuierlich der Mechanismus des Wachstumsprozesses zu diffusionsbestimmtem Wachstum. Dieses liegt dann ausschließlich im sich anschließenden *continuum regime* vor. In der Endphase des Wachstums erfolgen eine Dampfverknappung und eine Erwärmung des Systems, was zum zwischenzeitlichen Stillstand des Wachstums

<sup>1</sup> In Anlehnung an die internationale Literatur werden in dieser Arbeit die Englischen Ausdrücke für die Größenbereiche des Wachstumsprozesses verwendet.

führt. Im weiteren zeitlichen Verlauf kommt es dann zu den typischen Alterungsprozessen.

Die Nukleationspulsmethode wurde in einer von *Strey et al.* [2] entwickelten Kammer realisiert. In die Kammer wird ein Dampf / Trägergasgemisch eingelassen und einer adiabatischen Expansion unterworfen, wodurch eine Abkühlung des Systems erfolgt. Durch diese Abkühlung übersättigt sich der Dampf und Kondensationskeime entstehen. Das Wachstum dieser Keime wird mittels Lichtstreuung beobachtet, wobei das Streulichtsignal mit der *Mie'schen* Streulichttheorie verglichen wird. Der Vergleich der Streuintensität ermöglicht eine genaue Bestimmung der Teilchenzahldichte der Tröpfchen (und damit auch der Keimbildungsrate), während der Vergleich der Feinstruktur die Zuordnung von bestimmten Zeiten zu definierten Radien ermöglicht.

Die meisten Experimente zum Wachstum von Tröpfchen sind bisher mit heterogen gebildeten Keimen durchgeführt worden. Dabei wurde nur das Wachstum von Partikeln untersucht, die schon makroskopische Eigenschaften haben. Interessant ist daher in Experimenten mit homogen gebildeten Keimen das Wachstum vom Monomer eines übersättigten Dampfes über die Bildung des kritischen Clusters bis hin zum makroskopischen Tröpfchen zu studieren. Dies sollte zu einem Gesamtverständnis des Kondensationsprozesses führen.

In der vorliegenden Arbeit ist daher das Wachstum von homogen gebildeten Keimen zu Wassertröpfchen in übersättigtem Wasserdampf mit Argon als Trägergas bei verschiedenen Temperaturen und Teilchenzahldichten der Keime untersucht worden.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt gegliedert: Kapitel 2 stellt die gängigen Vorstellungen über das Tröpfchenwachstum dar und gibt Einblick in die für die Meßmethode relevanten Aspekte der Mie-Theorie. Kapitel 3 beschreibt die experimentellen Vorgehensweisen und Ergebnisse. Kapitel 4 beinhaltet die rechnerische Beschreibung des experimentell gefundenen Wachstumsverhaltens der Tröpfchen nach verschiedenen theoretischen Ansätzen. In Kapitel 5 werden die Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst.

## 1.2 Literaturüberblick

Um Tröpfchen wachsen zu lassen, ist es notwendig, übersättigte Dampfphasen zu erzeugen. Unterschiedliche Wege wurden beschritten um dieses zu erreichen.

*Coulter* [6, 7] nutzte als erster 1875 das Prinzip der adiabatischen Expansion, um durch die sprunghafte Temperaturniedrigung übersättigte Dämpfe zu erzeugen. Aufbauend auf *Kiessling* [8] entwickelte 1886 *von Helmholtz* [9] eine volumendefinierte Expansionsnebelkammer, bei der die Expansion durch Herausziehen eines Kolbens, der in diesem Falle eine Quecksilbersäule war, bewirkt wird. Nach gleicher Technik baute 1890 *Aitken* [10, 11] den ersten Kondensationskeimzähler. Nach der Konstruktion einer volumendefinierten Kammer 1897 [1], mit der er bahnbrechende Experimente zur Keimbildung aus übersättigten Dämpfen durchführte, erfand *Wilson* 1933 auch die druckdefinierte Expansionsnebelkammer [12]. Bei ihr wird die Expansion des Gases in der Hauptkammer durch Öffnen eines Ventils zu einem Unterdruckrezipienten bewirkt. Eine nach dem gleichen Verfahren arbeitende Kammer wurde auch in dieser Arbeit verwendet. Sie ist in einem Übersichtsartikel von *Strey et al.* 1994 beschrieben worden [2].

Die ersten Versuche zur experimentellen quantitativen Untersuchung von Tröpfchenwachstum gehen auf *Owe Berg* und *George* [13] 1968 zurück. In ihrer volumendefinierten Expansionsnebelkammer versuchten sie das Tröpfchenwachstum mit einer Hochgeschwindigkeitskamera zu beobachten, was misslang. Nach einer Arbeit von *Nix* [14] 1968 mit periodisch wechselnder Übersättigung, die bis zu 100-fach größere als theoretisch vorausgesagte Wachstumsraten ergab, schlug 1969 *Cohen* [15] einen experimentellen Aufbau vor, der die Grundlage aller weiteren Wachstumsuntersuchungen bilden sollte. Er benutzte Lichtstreuung bei einem Beobachtungswinkel von  $90^\circ$  zur Detektion der Tröpfchen und konnte wachstumsabhängige Streukurven in einer Diffusionsnebelkammer aufnehmen. Das gleiche Detektionsverfahren, jedoch bei einem Streuwinkel von  $30^\circ$ , benutzten 1973 *Vietti* und *Schuster* [16, 17] an einer von *Allard* und *Kassner* [18] gebauten Expansionsnebelkammer. Sie erzielten durch Vergleich der experimentell ermittelten, zeitlich aufgelösten Streukurven mit sich aus der Mie-Theorie ergebenden, vom Radius abhängigen Streulichtfunktionen erste quantitative Messungen der Zeitabhängigkeit des Tröpfchenradius. Die Beschreibung der Streuung von elektromagnetischen Wellen an sphärischen Körpern wurde 1908 von *Mie* [19] veröffentlicht. Die *Mie'sche* Streulichttheorie wurde umfassend von *Kerker* [20] dargestellt. 1973 veröffentlichte *Wagner* [21] Messungen in einer von ihm neukonstruierten Expansionsnebelkammer. Hierbei nahm er Wachstumskurven von

heterogen gebildeten Tröpfchen auf und beschrieb zudem zeitabhängige experimentelle Streukurven von homogen gebildeten Tröpfchen. 1974 veröffentlichte er Untersuchungen über Tropfenwachstum auf Latex-Aerosolteilchen bei verschiedenen Teilchenzahldichten, Übersättigungen und Streuwinkeln [22, 23]. Er fand nur kleine Abweichungen von theoretischen Wachstumskurven. Weitere Messungen des Wachstums von Wassertröpfchen wurden 1974/75 von *Vietti und Fastook* [24, 25] veröffentlicht. 1976 untersuchten sie den Einfluss eines nicht-inerten Trärgases auf das Tröpfchenwachstum, in dem sie die Tröpfchen in  $\text{CO}_2$  wachsen ließen [26]. Neuere Untersuchungen des Tröpfchenwachstums auf NaCl-Aerosolen in einer Expansionsnebelkammer führten *Hagen et al.* [27] durch.

Eine ganz andere Technik für die Untersuchung des Tröpfchenwachstums wurde erst um 1985 bedeutend. Als alternative zu Expansionsnebelkammern wurden Stoßrohre entwickelt. Sie basieren auf dem gleichen Grundprinzip wie die druckdefinierten Expansionsnebelkammern, aber die Verbindung zum Expansionsvolumen wird nicht durch Ventile, sondern durch die Zerstörung einer Membran geregelt. Der weitere Druckverlauf nach der Expansion hängt hier nicht von weiteren äußeren Eingriffen auf das Stoßrohr ab, sondern von sich ausbildenden Schockwellen im Rohr, die von der geometrischen Form des Stoßrohres erzeugt werden. Erstmals untersuchten 1985 *Roth und Fischer* [28] die Verdampfung von Tröpfchen hinter Schockwellen. Eine weitere Arbeit zu diesem Thema veröffentlichten 1988 *Goosens et al.* [29]. Sie führten sie mit Wassertröpfchen, die sich auf festen Aerosolpartikeln heterogen gebildet hatten, und mit Stickstoff als Trärgas aus. 1989 untersuchten *Peters und Paikert* [30] erstmals das Wachstum von homogen gebildeten Wassertröpfchen in Argon mit der Stoßrohrtechnik. Weitere Wachstumsmessungen von Wassertröpfchen in Argon und ein Vergleich mit theoretischen Wachstumskurven veröffentlichten sie 1994 [31]. *Peters und Meyer* untersuchten in einem weiterentwickelten Stoßrohr (Pex-Tube) das Wachstum von Wassertröpfchen im reinen Dampf [32]. 1997 beschrieben *Rodemann und Peters* [33] binäres Wachstum von Wasser/*n*-Propanol-Tröpfchen in Stickstoff.

Den ersten Versuch das Wachstum von Tröpfchen theoretisch zu beschreiben unternahm 1877 *Maxwell* [34]. In dem Bemühen seinen theoretischen Ansatz zu verbessern und in Unkenntnis experimenteller Ergebnisse, wurde eine Vielzahl von Arbeiten veröffentlicht. Die Wachstumstheorien basieren auf dem *Maxwell'schen* Ansatz, der den Massen- und Wärmefluss von einzelnen Tröpfchen betrachtet. Mit unterschiedlichen Annahmen über die Größe von Korrekturtermen in den unterschiedlichen Wachstumsbereichen erhält man schließlich Radius-Zeit-Kurven, die häufig eine numerische Lösung der gekoppelten Differentialgleichungen erfordern. Durch Hinzunahme von Energie- und Massenbilanz können

Wachstumsprozesse in Systemen beschrieben werden, wenn die Tröpfchen sich gegenseitig beeinflussen.

Die Literatur bis 1959 wurde von *Fuchs* [35] gesammelt und geschlossen dargestellt. *Wagner* [36] referierte in einer umfangreichen Arbeit die Literatur bis 1982 und stellte eigene theoretische Ansätze vor, die er aber 1991 korrigierte [37]. 1994 veröffentlichte *Heidenreich* [38] einen Vergleich der diskutierten sekundären Wachstumseffekte. *Vesala et al.* [39] fassten die Literatur zum Wachstum von binären Aerosolpartikeln 1997 zusammen.

### 1.3 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die Nukleationspulsmethode zu Wachstumsuntersuchungen eingesetzt werden. Einer der Hintergründe für diese Fragestellung war die Beobachtung, dass häufig das Wachstum einer Tropfenpopulation stoppt, wenn die kondensierende Materie verbraucht ist. Da der Radius der Tropfen, bei dem das Wachstum stoppt, relativ gut definiert ist, bietet es sich an, hier eine weitere Kontrollgröße zu messen, um Keimbildung und Wachstum besser zu verstehen. Ein weiterer Aspekt war, dass die Endtemperatur einer Expansion nur berechnet werden kann und somit über das Wachstum und seine Kinetik eine unabhängige Überprüfung möglich sein sollte.

Eine konsistente Beschreibung des Wachstumsverhaltens in Abhängigkeit der Teilchenzahldichte der Tropfen kann hier Sicherheit verschaffen. Mittelfristig sollen Wachstumsversuche dazu dienen, Dampfdruckkurven im unterkühlten Bereich insbesondere unterhalb des Tripelpunktes zu bestimmen. Nach der Übung mit Wasserdampf ist geplant, diese Art von Untersuchungen auf Argon und andere Edelgase auszudehnen. Zur Interpretation sollen ausgehend von prinzipiellen thermodynamischen Überlegungen Massenbilanz- und Wärmebilanzbeziehungen aufgestellt, bzw. Literaturableitungen auf Korrektheit geprüft, werden. Danach muss das Wachstum quantitativ beschreibbar sein. Die Kinetik des Wachstums kann dann in einem zweiten Schritt unter Verwendung von realistischen Annahmen über *free molecule regime*, *transition regime* und diffusionsbestimmten Bereich (*continuum regime*) analysiert werden.

Zunächst wurden folgende Messungen und Untersuchungen anvisiert:

- a) Messung der Wachstumskurven von Wasser bei  $T = 240 \text{ K}$
- b) Messung des Wachstumsabbruchs als Funktion der Teilchenzahldichte
- c) Messung der Abhängigkeit des Wachstums von der Teilchenzahldichte
- d) Messung der Abhängigkeit des Wachstums von der Temperatur
- e) Konsistente Beschreibung der Wachstumskurven unter Berücksichtigung von Massen- und Energiebilanz
- f) Beschreibung der Kinetik der Kondensation vom Keimbildungsstadium bis zum Ende des Wachstums

## 2. Theoretische Grundlagen

In diesem Abschnitt werden die Grundzüge der Tröpfchenwachstumstheorie und die methodenrelevanten Teile der Mie-Theorie dargestellt.

### 2.1 Tröpfchenwachstumstheorie

Für das Tröpfchenwachstum ist der Massenfluss, d. h. die Beschreibung der zeitlichen Veränderung der Masse des Tröpfchens, von großer Bedeutung. Mit dem Massenfluss geht durch die Kondensationswärme auch eine Temperaturänderung des Tröpfchens einher, die sich durch einen Wärmefluss über die Trägergasmolekel in die Umgebung des Tröpfchens verbreitet. Das Tröpfchenwachstum wird durch diese beiden Flüsse bestimmt und lässt sich in drei Phasen unterteilen (vgl. [3]). Ist das Tröpfchen groß (mit Radien größer als  $0.2\text{ }\mu\text{m}$ ), findet das Wachstum ausschließlich diffusionsbestimmt statt. Jedes das Tröpfchen erreichende Teilchen wird angelagert, wobei der limitierende Faktor der Transport der Teilchen zum Tröpfchen ist, der durch die Diffusion der Teilchen bestimmt wird. Man spricht in diesem Größenbereich, bei dem der Massenfluss als Diffusionsproblem aufgefasst wird, vom *continuum regime*. Bei sehr kleinen Tröpfchenradien (kleiner als  $10\text{ nm}$ ) sind die Tröpfchen durch die Gültigkeit der *Kelvin*-Gleichung (vgl. Gleichung (2.18)) sehr nahe an einem (jedoch labilen) Gleichgewichtszustand. Die Tröpfchen selbst verhalten sich wie Gasteilchen und das Wachstum geschieht durch Anlagerung von Dampfmolekeln (Kondensationsrate), die das Tröpfchen entsprechend der kinetischen Gastheorie treffen. Dem entgegen steht eine durch die *Kelvin*-Gleichung bestimmte Verdampfungsrate, die nur geringfügig kleiner ist. Der Wachstumsprozess läuft in diesem Größenbereich (*free molecule regime*) relativ langsam und gehemmt ab. Die beiden sehr unterschiedlichen Wachstumsbereiche, die einer gänzlich anderen Beschreibung bedürfen, werden durch das *transition regime* (Größenbereich ca.  $10\text{ nm}$  bis  $200\text{ nm}$ ) verbunden, in dem sich die Charakteristika des Wachstumsprozesses kontinuierlich von einem Grenzfall zum anderen ändern. Demzufolge muss die Formulierung des Massentransports entsprechend dem jeweiligen Größenbereich angepasst werden.

### 2.1.1 Massenfluss

#### a) Continuum Regime

Wachstum und Verdampfung von Tröpfchen sind Prozesse, die in Technik und Natur die häufigsten Phasenübergänge darstellen. Die Anfänge des Versuchs der theoretischen Beschreibung dieses Phänomens gehen auf *Maxwell* zurück. In einem Artikel von 1877 [34] geht er von einem sphärischen, relativ zum umgebenden einheitlichen Medium bewegungslosen Tröpfchen aus. Der Dampfdruck auf der Oberfläche des Tröpfchens soll dem Gleichgewichtsdampfdruck entsprechen. Demnach betrachtete er das Wachstum eines Tröpfchens im *continuum regime*. Der diffusionsbestimmte Fluss  $I_c$  durch eine sphärische, mit dem Tröpfchen konzentrische Oberfläche mit dem Radius  $a$  zum Tröpfchen, kann durch

$$I_c = 4\pi a^2 D \frac{dc}{da} \quad (2.1)$$

beschrieben werden. Hierbei ist  $D$  der Diffusionskoeffizient und  $c$  die Dampfdichte. Die Integration dieser Gleichung ergibt

$$c = -\frac{I}{4\pi a D} + k. \quad (2.2)$$

Ist  $c_\infty$  die Dampfdichte im Abstand  $a = \infty$ , so folgt aus Gleichung (2.2)  $k = c_\infty$ . Auf der Oberfläche eines Tröpfchens mit dem Radius  $r$  herrscht die Dampfdichte  $c_r$ . Somit gilt

$$c_r = -\frac{I_c}{4\pi r D} + c_\infty. \quad (2.3)$$

Hieraus folgt die *Maxwell*-Gleichung, die den ausschließlich diffusionskontrollierten Dampffluss

$$I_c = 4\pi r D (c_\infty - c_r) \quad (2.4)$$

auf die Tröpfchenoberfläche beschreibt. Erfüllt der Dampf das ideale Gasgesetz, kann Gleichung (2.4) mit

$$c = \frac{pM}{RT} \quad (2.5)$$

umgeformt werden. Der Massenfluss ergibt sich dann zu



$$I_c = \frac{4\pi r DM(p_{v,\infty} - p_{e,r})}{RT}, \quad (2.6)$$

wobei  $p_{v,\infty}$  der Dampfdruck weit entfernt vom Tröpfchen und  $p_{e,r}$  der Gleichgewichtsdampfdruck auf der Tröpfchenoberfläche ist. Der Fluss ist nicht konstant, da er linear vom Radius abhängig ist. *Fuchs* [35] zeigte aber, dass er als quasistationär angesehen werden kann, wenn die Systemdichte des Dampfes  $\rho_v = p_v M_v / R T$  sehr viel kleiner als die Dichte des Tropfens  $\rho_l$  ist. Daher gilt für den diffusionsbestimmten Fluss zu jedem Zeitpunkt

$$I_c = \frac{dm}{dt}. \quad (2.7)$$

Die Masse  $m$  eines Tropfens ist

$$m = \rho_l \frac{4\pi}{3} r^3 \quad (2.8)$$

und somit folgt aus den Gleichungen (2.6) - (2.8):

$$\frac{\rho_l r dr}{dt} = \frac{DM(p_{v,\infty} - p_{e,r})}{RT} \quad (2.9)$$

Integriert man Gleichung (2.9) so ergibt sich

$$r = \sqrt{\frac{2DM(p_{v,\infty} - p_{e,r})}{\rho_l RT} t + r_0^2}. \quad (2.10)$$

Gleichung (2.10) stellt die *Maxwell'sche* Lösung des radialsymmetrischen Diffusionsproblems dar, und liefert unter der Annahme der Quasistationarität eine einfache Wachstumsfunktion. Unberücksichtigt bleibt hierbei die zeitliche Variation des tatsächlichen Dampfdrucks durch Kondensation, bzw. des Oberflächendampfdrucks (bei genügend großen Tröpfchen entspricht er dem Gleichgewichtsdampfdruck der makroskopischen flüssigen Phase) durch die von der Kondensationsenthalpie verursachte Temperaturerhöhung des Tröpfchens.

**b) Free Molecule Regime**

Der andere Grenzfall für das Tröpfchenwachstum ist das *free molecule regime*. Hier ist der Tröpfchenradius klein im Verhältnis zur mittleren freien Weglänge  $\lambda_v$  der Dampfmoleküle. Dieses wird durch die dimensionslose Knudsenzahl

$$Kn = \frac{\lambda_v}{r} \quad (2.11)$$

zum Ausdruck gebracht, die im reinen *free molecule regime* deutlich größer als 100 ist. Im *free molecule regime* gelten Transportgleichungen die aus der kinetischen Gastheorie stammen, da sich die Tröpfchen wie Gasmolekel verhalten. Wichtig für den Massentransport ist die Stoßzahl

$$Z = \frac{p_v}{\sqrt{2kT\pi m_v}}. \quad (2.12)$$

Hierbei ist  $p_v$  der Dampfdruck und  $m_v$  die Masse eines Dampfmoleküls. Der Kondensationsfluss  $I_{cond,\infty}$  auf eine ebene Oberfläche  $A$ , die mit ihrer Dampfphase im Gleichgewicht steht, ergibt sich zu

$$I_{cond,\infty} = AZ_\infty m_v \quad (2.13)$$

mit

$$Z_\infty = \frac{p_e(T)}{p_v} Z \quad (2.14)$$

und  $p_e(T)$  als dem makroskopischen Gleichgewichtsdampfdruck. Hierbei ist aufgrund der Gleichgewichtsbedingung zu beachten, dass

$$I_{cond,\infty} = -I_{evap,\infty} \quad (2.15)$$

gilt. Dabei ist  $I_{evap,r}$  der Verdampfungsfluss. Überträgt man diesen Fall auf ein im Gleichgewichtszustand befindliches Tröpfchen mit gekrümmter Oberfläche, so gilt mit  $A = 4\pi r^2$

$$I_{cond,r} = -I_{evap,r} = 4\pi r^2 m_v Z_r, \quad (2.16)$$

wobei

$$Z_r = \frac{p_{e,r}}{p_v} Z \quad (2.17)$$

und

$$p_{e,r} = p_e(T) \exp\left\{\frac{2\sigma M_v}{RT\rho_l r}\right\}. \quad (2.18)$$

ist. Gleichung (2.18) stellt die *Kelvin*-Gleichung dar. Betrachten wir ein Tröpfchen, das von einer Gasphase umgeben ist, deren Dampfdruck  $p_v = p_{v,\infty}$  höher als der Gleichgewichtsdampfdruck des Tröpfchens  $p_{e,r}$  ist. Dann findet eine Anlagerung von Dampfteilchen auf der Tröpfchenoberfläche entsprechend der Stoßzahl  $Z$  statt. Die Verdampfung erfolgt aber nur entsprechend dem Dampfdruck des Tröpfchens nach der *Kelvin*-Gleichung mit  $Z_r$ . Somit ergibt sich für den Gesamtfluss  $I_k$  des Tröpfchens im *free molecule regime*

$$I_k = I_{cond} + I_{evap,r} = 4\pi r^2 m_v (Z - Z_r) = \frac{4\pi r^2 m_v}{\sqrt{2kT\pi m_v}} (p_{v,\infty} - p_{e,r}). \quad (2.19)$$

Der kritische Cluster mit dem Radius

$$r^* = \frac{2\sigma v_c}{kT \ln S} \quad (2.20)$$

mit der Übersättigung

$$S = \frac{p_{v,\infty}}{p_e(T)} \quad (2.21)$$

steht mit seiner umgebenden Dampfphase im Gleichgewicht und dem entsprechend gibt es keinen Netto-Massenfluss zu ihm, da dann

$$p_{v,\infty} = p_{e,r} \quad (2.22)$$

gilt. Gewinnt er aber durch statistische Fluktuation nur ein Molekül hinzu, wodurch sein Radius überkritisch wird, ist der nach Gleichung (2.19) gegebene Fluss größer Null. Damit ist er ein Keim und sein Wachstum zum makroskopischen Tröpfchen nicht mehr aufzuhalten. Da aber  $I_k$  zu Beginn klein ist, verläuft der Wachstumsprozess kurz nach der Keimbildung sehr träge. Dies ändert sich erst, dann aber dramatisch, wenn der Einfluss der *Kelvin*-Gleichung mit wachsendem Tröpfchenradius abnimmt.

c) *Transition Regime*

Beide zuvor dargestellten Wachstumsprozesse stellen Grenzfälle des Tröpfchenwachstums dar. Beschreiben die Massenflussgleichungen für das *continuum regime* das Wachstum von Tröpfchen, die schon als makroskopisch betrachtet werden können, so gelten die Gleichungen des *free molecule regimes* für Tröpfchen von der Größenordnung des kritischen Clusters. Um das Wachstum aber vom kritischen Cluster bis zum makroskopischen Tröpfchen ohne Bruch zu beschreiben, müssen die Gleichungen des *free molecule regimes* in die Gleichungen des *continuum regimes* kontinuierlich überführt werden. Dieser Übergangsbereich wird als *transition regime* bezeichnet. Die charakteristischen Knudsenzahlen liegen im *transition regime* zwischen  $Kn = 10$  und  $Kn = 1$ .

Um Gleichungen für das *transition regime* zu formulieren, ist es wichtig sich klar zu machen, welche Anforderungen die beiden Grenzfälle des Wachstums an sie stellen. Dafür werden (in physikalisch unzulässiger Weise) die Gleichungen für das *continuum regime* und das *free molecule regime* jeweils über den ganzen Wachstumsbereich angewendet. Man sieht in den Abb. 4.4 und Abb. 4.5, dass für kleine Tröpfchen das Wachstum, beschrieben durch die für diesen Größenbereich falschen *continuum*-Gleichungen, relativ zu den dort gültigen *free molecule*-Beziehungen, zu früh einsetzt. D. h., dass der Massenfluss nach Gleichung (2.6) zu stark ausfällt. Umgekehrt liefern die *free molecule*-Gleichungen für große Tröpfchen auch eine Überbewertung des Massenflusses im Vergleich zu den für kleine Knudsenzahlen gültigen Massenflussgleichungen des *continuum regimes*.

Will man also beide Grenzfälle verbinden, so wird als Grundlage der Massenfluss eines Grenzfalles genommen und in Richtung des anderen Grenzfalles korrigiert. Der Korrekturparameter  $\beta$  ist eine Funktion von  $Kn$  und wird klein für den Größenbereich, der nicht als Basis für den Massenfluss dient. Sein Maximalwert ist 1. Für den Massenfluss folgt demnach

$$I = \beta(Kn)I_X. \quad (2.23)$$

Sowohl die Massenflussgleichung des *continuum regimes* als auch die des *free molecule regimes* können als  $I_X$  verwendet werden. Die Proportionalität von  $\beta$  in Bezug auf  $Kn$  kehrt sich dabei aber um. In der Literatur ist eine Vielzahl von Formulierungen für  $\beta$  zu finden. Eine Auswahl findet sich bei Seinfeld und Pandis [3].

### 2.1.2 Wärmefluss

#### a) Continuum Regime

Analog zu Gleichung (2.4) gilt für den Wärmefluss  $Q_c$  im *continuum regime* zwischen Tröpfchen und Gasphase

$$Q_c = 4\pi r \chi (T_\infty - T_d). \quad (2.24)$$

Hierbei ist  $\chi$  Wärmeleitfähigkeit,  $T_\infty$  die Temperatur weit weg vom Tröpfchen und  $T_d$  die Oberflächentemperatur des Tröpfchens (das Tröpfchen selbst wird als isothermer Körper angenommen). In einem stationären Zustand, werden entsprechend dem Wärmefluss zum Tröpfchen Moleküle aus dem Tröpfchen in die Gasphase übertreten. Somit gilt

$$Q_c = -L_s, \quad (2.25)$$

wobei  $L_s$  die spezifische latente Wärme der Verdampfung ist. Damit folgt unter Verwendung von Gleichung (2.4) und (2.5)

$$(T_\infty - T_r) = \frac{-L_s DM}{\chi R} \left( \frac{p_{v,\infty}}{T_\infty} - \frac{p_{e,r}}{T_d} \right). \quad (2.26)$$

Da  $-L_s$  eine negative Größe ist, muss

$$\left( \frac{p_{v,\infty}}{T_\infty} - \frac{p_{e,r}}{T_d} \right) < 0 \quad (2.27)$$

sein, wenn  $T_\infty > T_d$  ist. Dies ist so zu verstehen: Existiert ein Wärmefluss zum Tröpfchen, so hat dies zur Folge, dass ein Massenfluss vom Tröpfchen wegführt; es verdampft also. Findet umgekehrt Kondensation statt, kommt es durch die freiwerdende Kondensationswärme zum Wärmefluss vom Tröpfchen weg. Massen- und Wärmefluss sind also grundsätzlich entgegengesetzte Größen.

#### b) Free Molecule Regime

Wie der Massenfluss bedarf auch der Wärmefluss im Größenbereich des *free molecule regime* einer anderen Beschreibung als im *continuum regime*. Basierend auf der kinetischen Gastheorie leiteten Fuchs und Sutugin [40] einen Ausdruck für den Wärmefluss

$$Q_k = \pi r^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_g}} \left( C_{p,m,g} + \frac{R}{2} \right) \frac{p}{RT} (T_\infty - T_d) \quad (2.28)$$

im *free molecule regime* ab. Mit den Grenzfällen des Wärmeflusses verhält es sich ähnlich wie mit denen des Massenflusses.  $Q_c$  liefert für den *free molecule* Bereich zu große Werte, ebenso  $Q_k$  für das *continuum regime*.

### c) Transition Regime

In *transition regime* ändert sich während des Wachstums kontinuierlich der Wärmefluss von  $Q_k$  zu  $Q_c$ . Um ihn kontinuierlich berechenbar zu machen, wird analog zu Gleichung (2.23) eine Wärmeflussgleichung verwendet und mit einem von der Knudsenzahl des Trägergases

$$Kn_T = \frac{\lambda_g}{r} \quad (2.29)$$

abhängigen Faktor  $\beta_T$  für den Größenbereich, in dem diese Wärmeflussgleichung keine Gültigkeit besitzt, korrigiert. Zu Formulierungen von  $\beta_T$  vgl. [36] und [41].

## 2.2 Einige Bemerkungen zur Anwendung der Mie-Theorie

Die Mie'sche Streulichttheorie liefert die Grundlage zur Auswertung der durchgeführten Messungen. Berechnet wird die exakte Lösung der Streulichtintensität einer monochromatischen, ebenen, polarisierten, elektromagnetischen Welle durch eine isotrope, homogene, dielektrische Kugel von beliebiger Größe unter verschiedenen Beobachtungswinkeln [42]. Beobachtet man die Intensität des an einem sphärischen Körper mit konstantem Brechungsindex gestreuten Lichts einer definierten Wellenlänge unter einem festen Winkel, so ist diese nur vom Radius des Körpers abhängig. Dies ist die Kernaussage, auf denen die durchgeführten Experimente basieren. Die Intensität ist aber keine streng monotone Funktion, sondern durchläuft radienabhängig charakteristische Maxima und Minima. Durch geeignete Auswahl der Wellenlänge der verwendeten Strahlung ist es möglich, die Theorie für die jeweilige Größe der untersuchten Objekte optimal anzuwenden. Für die Untersuchung von Wassertröpfchen eignet sich besonders Licht im sichtbaren Bereich. In dieser Arbeit wurde das Licht eines LASERs mit einer Wellenlänge von 632.8 nm verwendet.

Die Theorie beschreibt nur die Streuung eines einzelnen Teilchens. Wir bezeichnen die Streulichtintensität mit  $I_{scat}(r)$  unter der stillschweigenden Übereinkunft, daß sich im Streuvolumen ein Teilchen befindet, das bei der gegebenen optischen Anordnung einen kleinen Bruchteil  $\phi_{scat}$  des durchfallenden Lichtflusses  $\phi_{trans}$  in den Photomultiplier streut. Dabei gilt

$$I_{scat} = \frac{\phi_{scat}}{\phi_{trans}}. \quad (2.30)$$

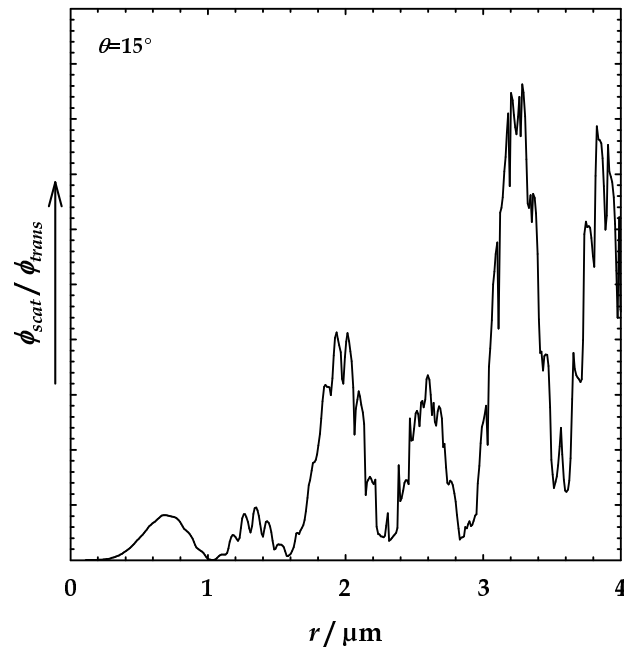
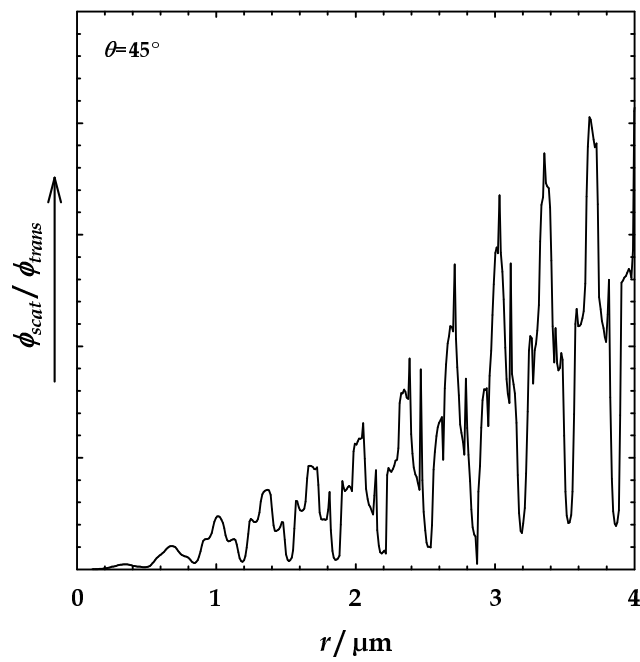
Solange die Teilchen die gleiche Größe haben und sich einander nicht elektromagnetisch beeinflussen oder es zu Mehrfachstreuung kommt, kann angenommen werden, dass sich die Intensität des gemessenen Streulichts  $I_{scat, ges.}$  additiv aus den Streuintensitäten der einzelnen Teilchen zusammensetzt

$$I_{scat, ges.} = z I_{scat}. \quad (2.31)$$

$z$  ist hier die Gesamtanzahl der Teilchen im Streuvolumen  $V_{scat}$ . Unter Mehrfachstreuung versteht man die nochmalige Streuung einer schon einmal gestreuten Lichtwelle. Sie tritt mit zunehmender Anzahl dichte der Teilchen  $N_d$  auf.

$$N_d = \frac{I_{scat, ges.}}{V_{scat} I_{scat}} \quad (2.32)$$

kann, wenn man  $I_{scat}(r)$  zuvor theoretisch berechnet hat, aus der gemessenen Streuintensität  $I_{scat, ges.}$  bei gleichem  $r$  bestimmt werden und ist eine elementare Messgröße bei Keimbildungs- und Wachstumsexperimenten. Wenn ein sphärisches Teilchen, beispielsweise ein Wassertröpfchen, von Keimgröße bis zu makroskopischen Dimensionen wächst, durchläuft sein Streulicht unter konstanter Wellenlänge und konstantem Beobachtungswinkel verschiedene Maxima und Minima. Ist die Verteilung der Tröpfchenpopulation sehr eng, besteht die Möglichkeit einer eindeutigen Zuordnung der Extremwerte einer gemessenen, zeitabhängigen Streuintensitätskurve zu den Radien, die sich aus den Extremwerten einer theoretischen  $I_{scat}(r)$ -Funktion unter einem definierten Beobachtungswinkel  $\theta$  ergeben. Dies kann zum einen genutzt werden, um  $N_d$  nach Gleichung (2.32) zu bestimmen. Zum anderen lässt sich die Teilchengröße als Funktion der Zeit bestimmen. Somit werden aus experimentellen  $I_{scat}(t)$ -Kurven und theoretischen  $I_{scat}(r)$ -Funktionen Wachstumskurven  $r(t)$ . Dabei ist die Auswahl eines geeigneten Beobachtungswinkel  $\theta$  sehr wichtig. Abb. 2.1 bis Abb. 2.3 zeigen die radienabhängigen Streufunktionen unter  $\theta = 15^\circ, 45^\circ$  und  $90^\circ$ .

Abb. 2.1: Theoretische Mie-Streukurve für den Streuwinkel  $\theta = 15^\circ$ .Abb. 2.2: Theoretische Mie-Streukurve für den Streuwinkel  $\theta = 45^\circ$ .



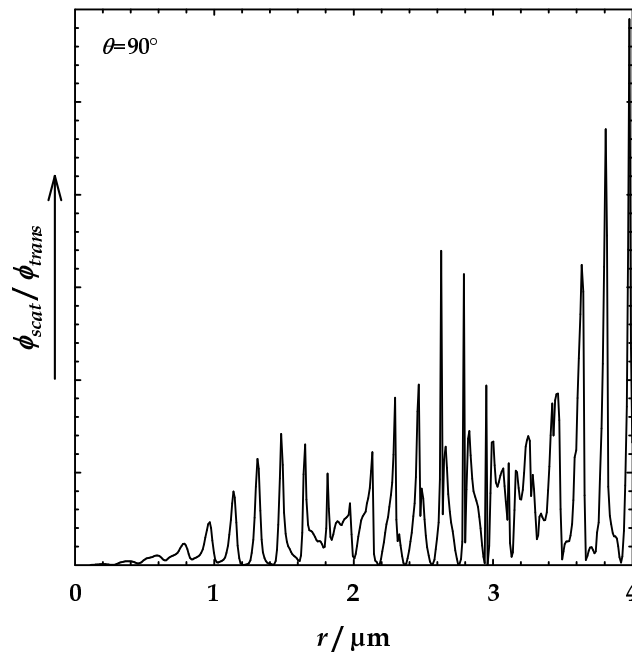


Abb. 2.3: Theoretische Mie-Streukurve für den Streuwinkel  $\theta = 90^\circ$ .

Wie in Abb. 2.1 bis Abb. 2.3 zu sehen ist, hängen die Streukurven entscheidend vom Streuwinkel  $\theta$  ab. Gibt es bei einem Streuwinkel von  $15^\circ$  zwischen 0 und  $4 \mu\text{m}$  sechs Maxima (siehe Abb. 2.1), so sind es bei  $90^\circ$  schon über 20 (vgl. Abb. 2.3). Die Maxima bei  $15^\circ$  sind klarer ausgeprägt und annähernd von der Basislinie getrennt. Bei  $45^\circ$  (vgl. Abb. 2.2) und stärker noch bei  $90^\circ$  sind die ersten Maxima schlechter identifizierbar. Um auf die Anzahldichte der streuenden Körper zu schließen, benutzt man die Intensität eines Maximums. Hierzu eignen sich besonders die leicht identifizierbaren Maxima bei  $15^\circ$ . Dies ist auch in sofern sinnvoll, als dass die Struktur des *Mie*-Signals durch Polydispersität beeinträchtigt wird, wobei die intensitätsschwachen, dicht beieinanderliegenden Maxima bei kleinen Radien und großen Streuwinkeln oftmals überlagert werden. Zur Untersuchung eines Wachstumsprozesses, empfiehlt sich eine Messung bei  $90^\circ$ , da hier bis zur gleichen Teilchengröße mehr Extremwerte durchlaufen werden und damit mehr definierte Radien zugeordnet werden können. Um die Teilchenzahldichte (und damit die Keimbildungsrate) und Wachstum gleichzeitig optimal bestimmen zu können, wäre daher die simultane Messung unter  $15^\circ$  und  $90^\circ$  ideal. Auch können über die eindeutige Zuordnung eines Maximums bei der  $15^\circ$ -Messung zu einer definierten Teilchengröße durch direkten Vergleich mit dem Streusignal der  $90^\circ$ -Messung deren Extremwerte zugeordnet werden. In dieser Arbeit wurden ausschließlich Messungen unter  $15^\circ$  durchgeführt, da die verwendete Anlage für Keimbildungszwecke gebaut wurde.

### 3. Experimentelle Ergebnisse

In diesem Kapitel wird zunächst die verwendete Messapparatur beschrieben. Anschließend werden die Vorgehensweise für Tröpfchenwachstumsexperimente dar- und die experimentellen Ergebnisse selbst vorgestellt.

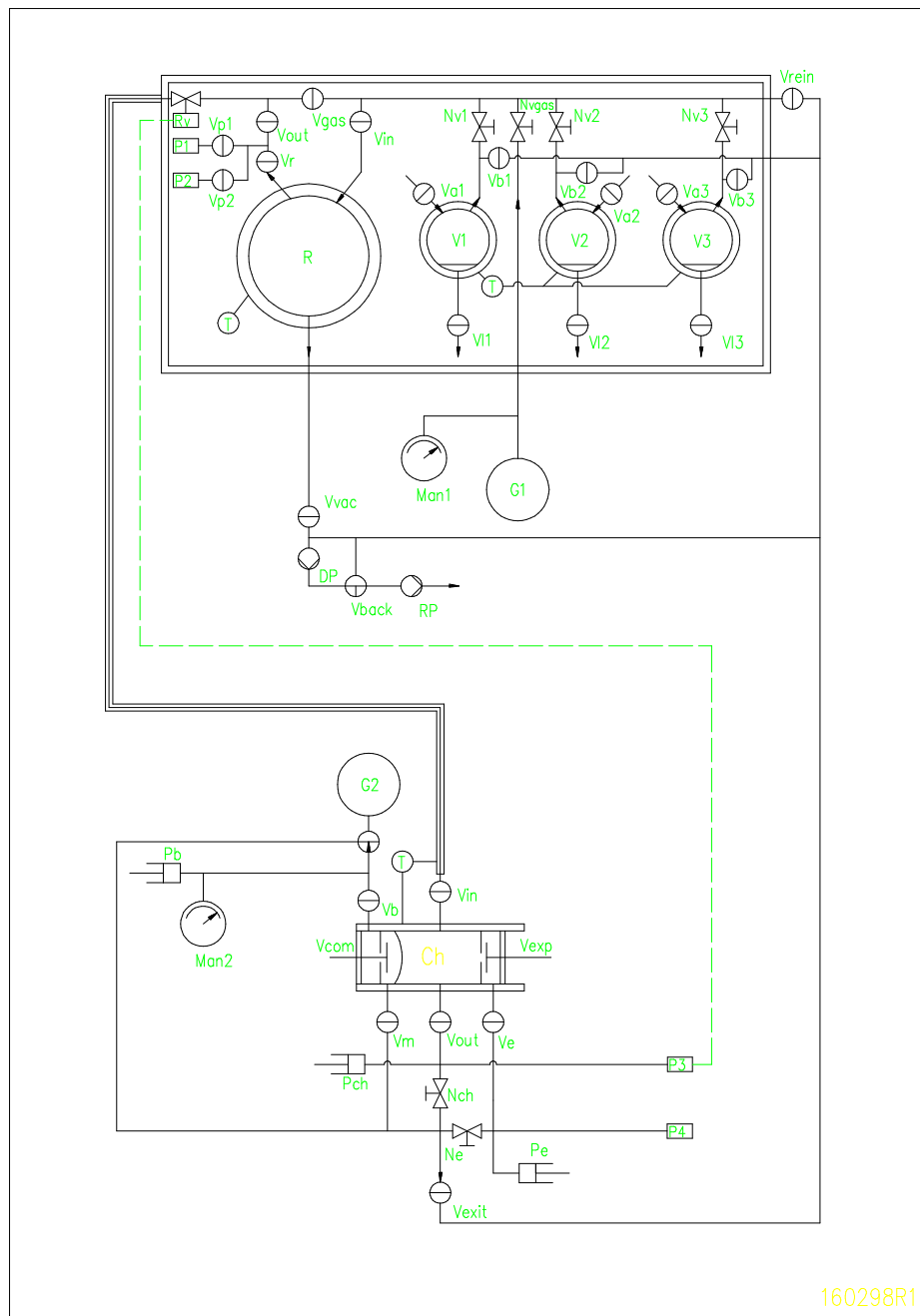
#### 3.1 Die Apparatur

Zur Untersuchung von Keimbildungs- und Tröpfchenwachstumsprozessen ist es zum einen notwendig übersättigte Dämpfe herzustellen, die keinerlei heterogene Verunreinigungen aufweisen. Dies kann man durch Absenken der Temperatur einer Gasmischung mittels Expansion erreichen. Ist die Messkammer so dimensioniert, dass die Beeinflussung des Experimentes durch Wärmefluss von den Wänden minimiert ist, kann die Expansion als adiabatisch angesehen und die Temperatur über die *Poisson*-Gleichung unter Verwendung der *Richartz*-Formel berechnet werden.

Die verwendete Apparatur erfüllt diese Randbedingungen. Sie wurde von *Wagner* und *Strey* [43] gebaut und von *Strey et al.* [2] weiterentwickelt. Sie besteht aus drei Komponenten:

- a) Mischsystem
- b) Nukleationspulskammer
- c) Detektionssystem

Abb. 3.1: zeigt schematisch die Gesamtapparatur.



### 3.1.1 Mischsystem

In einer mit einem Heizlüfter thermostatisierten Acrylglasbox ( $\pm 0.1$  K) befinden sich der Mischkolben R mit einem Volumen von  $5000 \text{ cm}^3$  und die Verdampfer  $V_1$ ,  $V_2$  und  $V_3$ , die jeweils auch thermostatisiert ( $\pm 0.01$  K; Thermostat: MGW Lauda RCS6) sind (vgl. Abb. 3.1: ). Sie sind über Edelstahlleitungen, Ventile  $V_x$  und Nadelventile  $N_x$  verbunden. Mit den Nadelventilen wird die Befüllung des Mischkolbens wohldosiert und mit den Baratron-Drucksensoren  $P_1$  ( $\pm 1$  Pa; bis  $1300 \text{ Pa}$ , MKS Instruments Type 590HA-00010SP12) oder  $P_2$  ( $\pm 2$  Pa; bis  $666 \text{ kPa}$ , MKS Instruments Type 590HA-05000SP12, Anzeige: MKS Instruments Type 270 Signal Conditioner) kontrolliert. Die Gasleitung zur Expansionskammer wird mit einem elektronisch geregelten Ventil  $R_v$  (MKS Instruments Type 0248AY-00100SV, Controller: MKS Instruments Type 250) gesteuert. Damit wird der Druck beim Spülen und Befüllen der Kammer konstant gehalten. Um Kondensation in den Leitungen des Mischsystems zu vermeiden, ist die Acrylglasbox höher temperiert als der Mischkolben und die Verdampfer. Der Mischkolben wird mit bis zu  $200 \text{ kPa}$  Gasmischung befüllt.

Zur Reinigung des Systems ist eine Diffusionsvakuumpumpe (Edwards Diffstark 100) angeschlossen, die den Mischkolben bis zu  $10^{-4} \text{ Pa}$  evakuieren kann. Zur Erzeugung eines Vorvakuums ist der Diffusionspumpe eine Rotationsvakuumpumpe (Edwards E2M8) vorgeschaltet.

### 3.1.2 Nukleationspulskammer

Die thermostatisierte Nukleationspulskammer ( $\pm 0.01$  K; Thermostat: MGW Lauda RCS6) basiert auf dem Prinzip der druckdefinierten Expansionskammer. Im  $25 \text{ cm}^3$  großen Messvolumen befindet sich das zu untersuchende Gasgemisch. Der absolute Druck in der Hauptkammer wird mit dem Baratron-Drucksensor  $P_3$  ( $\pm 100$  Pa; bis  $666 \text{ kPa}$ , MKS Instruments Type 390HA-05000, Anzeige: MKS Instruments Type 270 Signal Conditioner) gemessen.

Das Expansionsvolumen enthält das gleiche Gasgemisch wie die Hauptkammer, jedoch mit reduziertem Druck. Dieser wird durch den Baratron-Drucksensor  $P_4$  ( $\pm 10$  Pa; bis  $666 \text{ kPa}$ , MKS Instruments Type 310CHS-1000, Anzeige: MKS Instruments Type 170M) bestimmt. Im Rekompansionsreservoir ist ein Druck eingestellt, der zwischen den beiden anderen liegt. Wird die Expansion ausgelöst, strömt ein Teil des Gases aus der Hauptkammer durch eine die Strömungsgeschwindigkeit kontrollierende Drosselplatte ins Expansionsvolumen. Über eine rotierende Welle sind Expansions- und Rekompansionsauslösung miteinander verbunden. Die Wahl einer geeigneten Drehzahl ermöglicht daher die

Auslösung der Rekompansion zu einem definierten Zeitpunkt nach der Expansion. Nach dem Öffnen des Rekompansionsventils strömt Gas aus dem Rekompansionsreservoir in das Rekompansionsvolumen. Dadurch verkleinert eine Membran das Messvolumen so weit, bis in Hauptkammer und im Rekompansionsvolumen gleicher Druck herrscht.

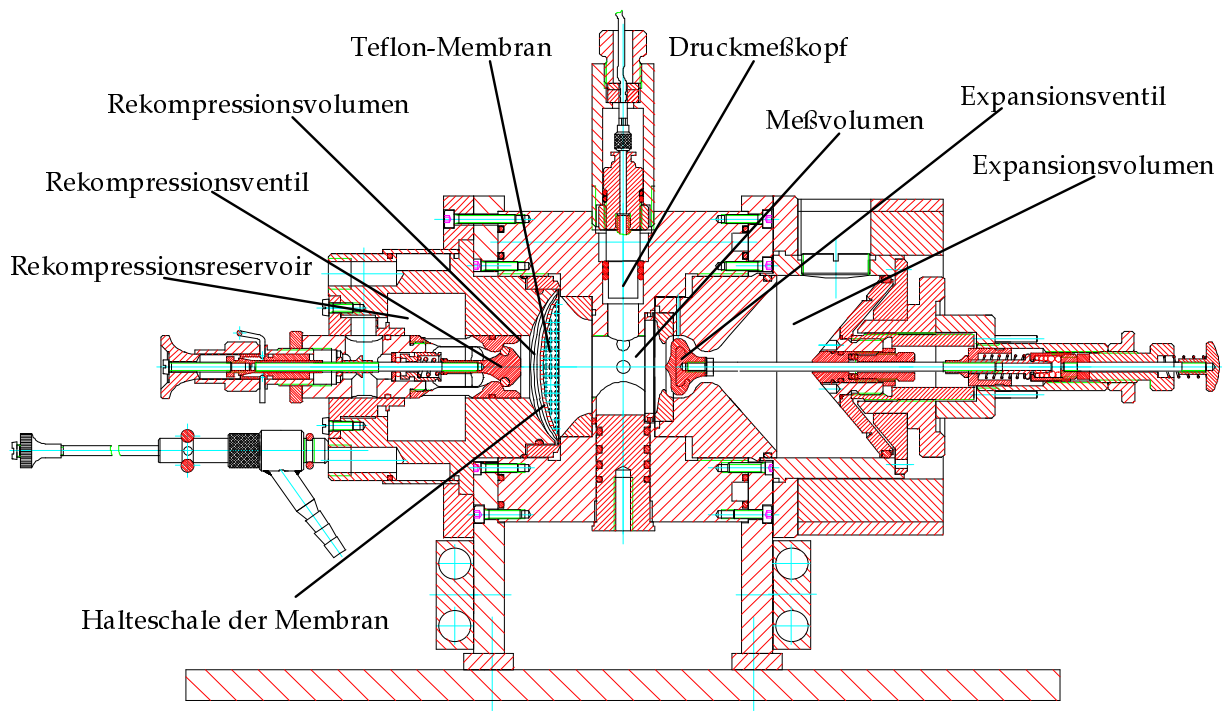


Abb. 3.2: Längsschnitt durch die Nukleationspulschammer.

### 3.1.3 Detektionssystem

Durch die Hauptkammer strahlt ein He-Ne-Laser (Polytec Q4001-K7654, 50mW) mit einer Wellenlänge von 632.8 nm. Das Durchlicht wird von einer Photodiode detektiert. Unter einem Winkel von  $15^\circ$  zum eingestrahnten Laserlicht wird das von sphärischen Partikeln (hier Tröpfchen) gestreute Licht von einem Photomultiplier gemessen (*constant angle Mie scattering*, CAMS). Die Strahlengänge sind in Abb. 3.3 wiedergegeben. Der Druckverlauf in der Kammer wird von einem Piezodrucksensor ( $\pm 43$  Pa; Kistler Normaldrucksensor 7031) übermittelt. Reagiert er auf den Druckabfall durch die Expansion, wird ein Triggersignal übermittelt und die Datenaufzeichnung durch einen Personal Computer gestartet. Die Daten der Meßgeräte werden verstärkt, zu dem Rechner überspielt und von einer A/D-Karte (RTI 860) digitalisiert. Die Auswertung der Daten erfolgt rechnergestützt durch ein von Strey und Winkler [44] geschriebenes Computerprogramm.

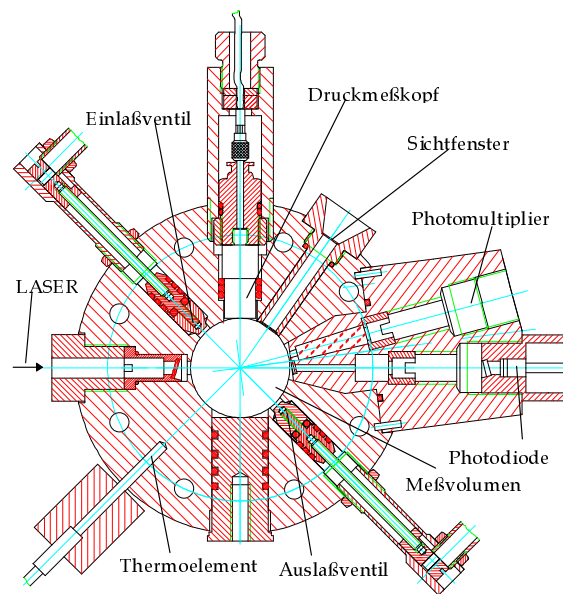


Abb. 3.3: Querschnitt durch die Nukleationspulschammer.

### 3.2 Durchführung eines Wachstumsexperimentes

Das Wachstumsexperiment beginnt mit der Evakuierung der Leitungen und des Mischkolben mit der Diffusionspumpe bis ca.  $10^{-3}$  Pa. Anschließend wird aus dem Verdampfer eine wohldefinierte Dampfmenge (hier Wasserdampf) in den Mischkolben eingelassen. Zur Absättigung der Wände mit Wasserdampf wird 15 Minuten gewartet und dann der Dampfdruck im Mischkolben abgelesen. Anschließend wird das Trägergas, in diesem Fall Argon, zugegeben. Nach weiteren 15 Minuten wird der Gesamtdruck im Mischkolben festgestellt. Die Verbindung des Mischkolbens zur Nukleationspulschammer wird hergestellt und die Kammer mit einem bestimmten Dampfdruck durchspült. Das Abgas wird mit der Rotationspumpe abgesaugt. Expansions- und Rekompansionsventil ( $V_{\text{exp}}$  und  $V_{\text{com}}$ ) werden geschlossen und der Druck im Rekompansionsreservoir eingestellt. Nach 3 Minuten werden auch das Auslassventil  $V_{\text{out}}$  und das Einlassventil  $V_{\text{in}}$  geschlossen. Der Druck in Mess- und Expansionsvolumen wird feinjustiert und die Auslösung betätigt. Zuerst öffnet sich  $V_{\text{exp}}$ , so dass eine Expansion stattfindet. Das Gas im Messvolumen dehnt sich aus und kühlt sich dabei ab. Ist das angestrebte Druck-, bzw. Temperaturminimum erreicht, ist der Dampf so weit übersättigt, dass Keimbildung stattfindet. Nach einem definierten Zeitraum von ca. 1 ms wird das Rekompansionsventil  $V_{\text{com}}$  geöffnet, und Gas aus dem Rekompansionsreservoir strömt in das Rekompansionsvolumen. Durch den im Rekompansionsvolumen herrschenden Druck, der höher als der im Messvolumen ist, wird eine Teflonmembran, die das Rekompansionsvolumen vom Messvolumen trennt, in

Richtung des Messvolumen verschoben, bis die Drücke auf beiden Seiten der Membran gleich sind. Die dadurch erreichte geringe Kompression des Gases im Messvolumen, ca. 4 - 6% der Druckdifferenz bei der Expansion, führt zu einer kleinen Temperaturerhöhung im Messvolumen und damit zu einer Verringerung der Übersättigung. Dieses reduziert die Keimbildungshäufigkeit um ca. zwei Größenordnungen und daher kann die Keimneubildung im weiteren Verlauf vernachlässigt werden. Trotzdem ist die Übersättigung immer noch deutlich größer als 1 und die bisher gebildeten Keime wachsen zu Tröpfchen heran. Diese werden mit Lichtstreuung detektiert. Bei ihrem Wachstum durchlaufen sie charakteristische Maxima und Minima.

Zur Vorbereitung eines neuen Experimentes werden  $V_{in}$  und  $V_{out}$  geöffnet und die Kammer mit frischer Gasmischung durchspült.  $V_{exp}$  und  $V_{com}$  werden geschlossen und nach drei Minuten kann ein neues Experiment stattfinden.

### 3.3 Vorgehen zur Ermittlung von Keimbildungsraten und Wachstumskurven

Das Experiment liefert den zeitlichen Verlauf von Druck, Durchlicht und Streulicht (vgl. Abb. 3.4). Um aus dem Druckverlauf die Temperatur während der Expansion ( $T_{exp}$ ), und damit die Temperatur bei der die Keimbildung stattfindet, zu errechnen, muss das Druckminimum  $\Delta p_{expt}$  exakt festgestellt werden. Hierzu wird der Druckverlauf einer Evaluierung nach Abb. 3.5 unterzogen.

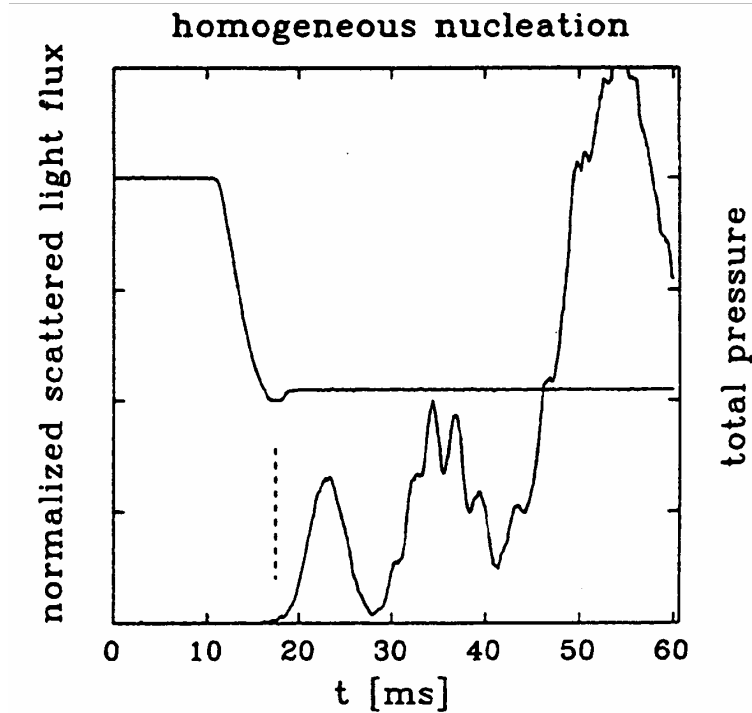


Abb. 3.4: Ergebnis eines typischen homogenen Keimbildungsexperimentes. Dargestellt ist die zeitliche Entwicklung von Gesamtdruck und relativer Streuintensität. Ein signifikantes Streusignal wird erst nach dem Nukleationspuls beobachtet. (entnommen aus *Strey et al.* [2])

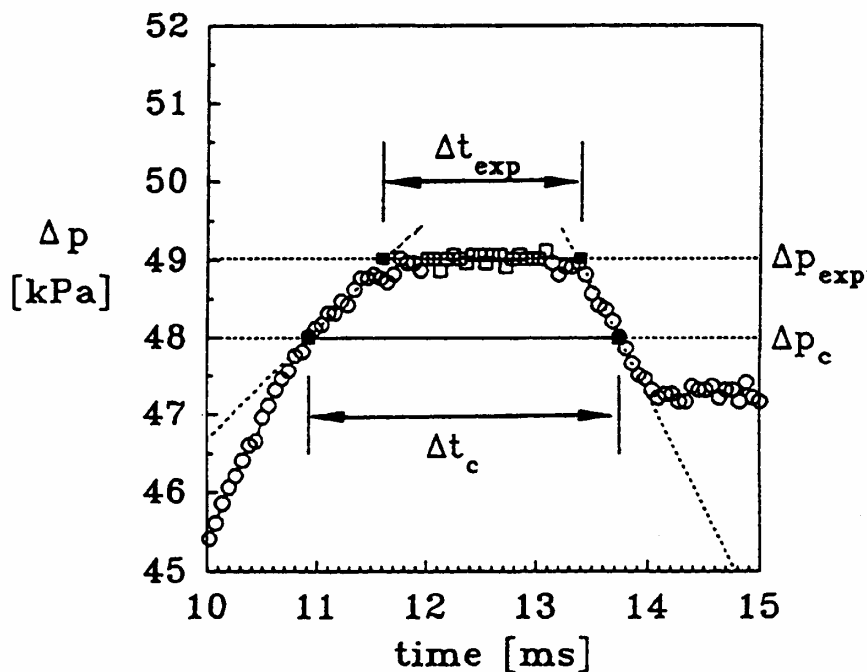


Abb. 3.5: Detaillierte Darstellung eines Nukleationspulses. Gezeigt wird die Methode der Pulsevaluierung. Durch Mittelung der Messpunkte in der Pulsmitte (offene Quadrate) wird die Pulstiefe  $\Delta p_{exp}$  bestimmt. Lineare Interpolation führt zur Ermittlung der Pulsdauer  $\Delta t_{exp}$ . (entnommen aus *Strey et al.* [2])

Die Temperatur im Expansionsminimum  $T_{exp}$  ergibt sich nach der *Poisson-Gleichung* (vgl. [45]) für die adiabatische Expansion



$$T_{exp} = T_0 \left( \frac{p_{exp}}{p_0} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}, \quad (3.1)$$

wobei  $\kappa$  sich nach der *Richarz*-Formel [46] berechnet

$$\kappa = 1 + \left( \frac{\omega_v}{\kappa_v - 1} + \frac{1 - \omega_v}{\kappa_g - 1} \right)^{-1}. \quad (3.2)$$

$\omega_v$  ist hierbei das Verhältnis von Dampf- und Gesamtdruck, das beim Ansetzen einer Gasmischung dem System vorgegeben wird.  $\kappa_g$ , bzw.  $\kappa_v$  sind die Verhältnisse der spezifischen Wärmekapazität bei konstanten Druck und der spezifischen Wärmekapazität bei konstantem Volumen des Dampfes, bzw. des Trägergases.

Aus der relativen Streuintensität des ersten *Mie*-Maximums wird die Teilchenzahldichte  $N_d$  der Tröpfchen im System gemäß Gleichung (2.32) ermittelt. Bildet man den Quotienten aus  $N_d$  und Zeitspanne des Druckminimums  $\Delta t_{exp}$  so erhält man die Keimbildungsrate  $J$ .

$$J = \frac{N_d}{\Delta t_{exp}} \quad (3.3)$$

Bei Wachstumsexperimenten ist aber die Rekompresionstemperatur  $T_{rec}$  bedeutender als die Expansionstemperatur, da die Rekompresion im Vergleich zum Wachstumsprozess sehr schnell erfolgt und damit das Wachstum hauptsächlich bei der Rekompresionstemperatur stattfindet. Auch sie wird nach dem Gesetz der adiabatischen Expansion aus der Druckdifferenz zwischen dem Druck nach der Expansion und dem Rekompresionsdruck entsprechend den Gleichungen (3.1) und (3.2) berechnet.

Abb. 3.6 zeigt eine experimentelle Streulichtkurve. Sie weist signifikante Maxima und Minima auf. Den Zeiten, bei denen diese Extremwerte auftreten, können durch den Vergleich mit der in Abb. 3.7 dargestellten theoretischen, radienabhängigen Streulichtkurve bestimmte Radien der Tröpfchen zugeordnet werden. In Tab. 3.1 sind die den Extrema zugehörigen Radien zusammengestellt.

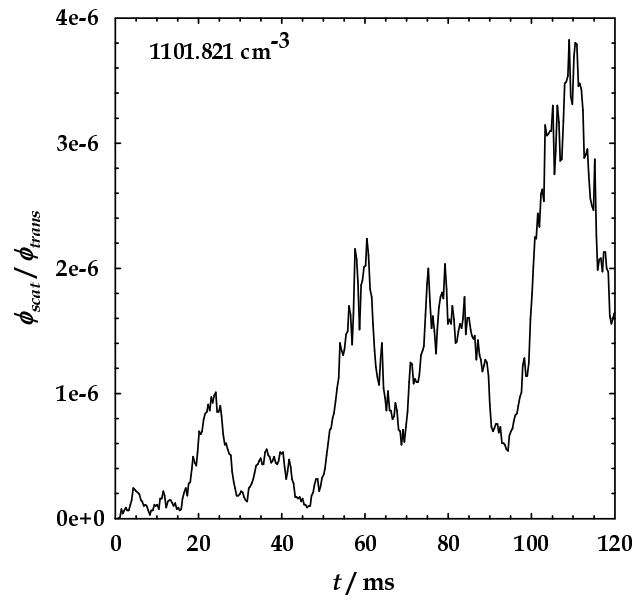


Abb. 3.6: Experimentelle Streukurve,  $T_{\text{rec}} = 252.29$  K,  $N_d = 1101.821 \text{ cm}^{-3}$ .

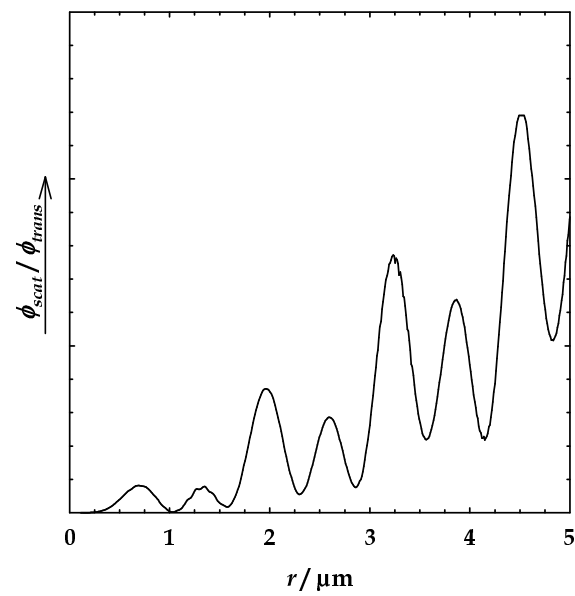


Abb. 3.7: Theoretische Mie-Streukurve, Streuwinkel  $\phi = 15^\circ$ , 2% Größenverteilung.

Tab. 3.1: Mie-Extrema und zugehörige Tröpfchen-Radien

Extrema	$r / \mu\text{m}$
1. Maximum	0.6849
1. Minimum	1.0273
2. Maximum	1.3496
2. Minimum	1.5712
3. Maximum	1.9639
3. Minimum	2.2963
4. Maximum	2.5984
4. Minimum	2.8603
5. Maximum	3.2329
5. Minimum	3.5653
6. Maximum	3.8674
6. Minimum	4.1494
7. Maximum	4.5119
7. Minimum	4.8343

Korreliert man diese Radien mit den Zeiten, bei denen die Extrema im Wachstumsexperiment auftreten, so erhält man experimentelle Wachstumskurven. In dieser Arbeit sind Wachstumskurven von Keimen, die aus Wasserdampf bei 230 K, 240 K und 250 K gebildet wurden, aufgenommen worden (vgl. Tab. A.1 im Anhang).

### 3.4 Wachstumskurven in Abhängigkeit von Temperatur und Teilchenzahldichten

Bei unterschiedlich starken Expansionen der Gasgemische erhält man unterschiedliche Temperaturen  $T$  (vgl. Gleichung (3.1)) und je nach Dampfanteil im Gasgemisch unterschiedliche Übersättigungen  $S$

$$S = \frac{p_v}{p_e(T)}. \quad (3.4)$$

Hierbei ist  $p_v$  der tatsächlich herrschende Dampfdruck und  $p_e(T)$  der Gleichgewichtsdampfdruck.

Abb. 3.8 zeigt die Abhängigkeit der gebildeten Teilchenzahldichten von der Übersättigung bei verschiedenen Expansionstemperaturen. Dabei wurden Teilchenzahldichten gegen die Übersättigung logarithmisch aufgetragen. Dieser Vergleich ist deshalb zulässig, da die Tröpfchen bei allen Messungen in einer Nukleationspulsdauer von ca. 1.2 ms gebildet wurden. Bei konstanter Keimbildungstemperatur steigt die Teilchenzahldichte mit zunehmender Übersättigung. Diese Steigung ist größer, je höher die Temperatur der betrachteten Isotherme ist. Bei gleicher Übersättigung steigt die gebildete Teilchenzahldichte mit der Temperatur.

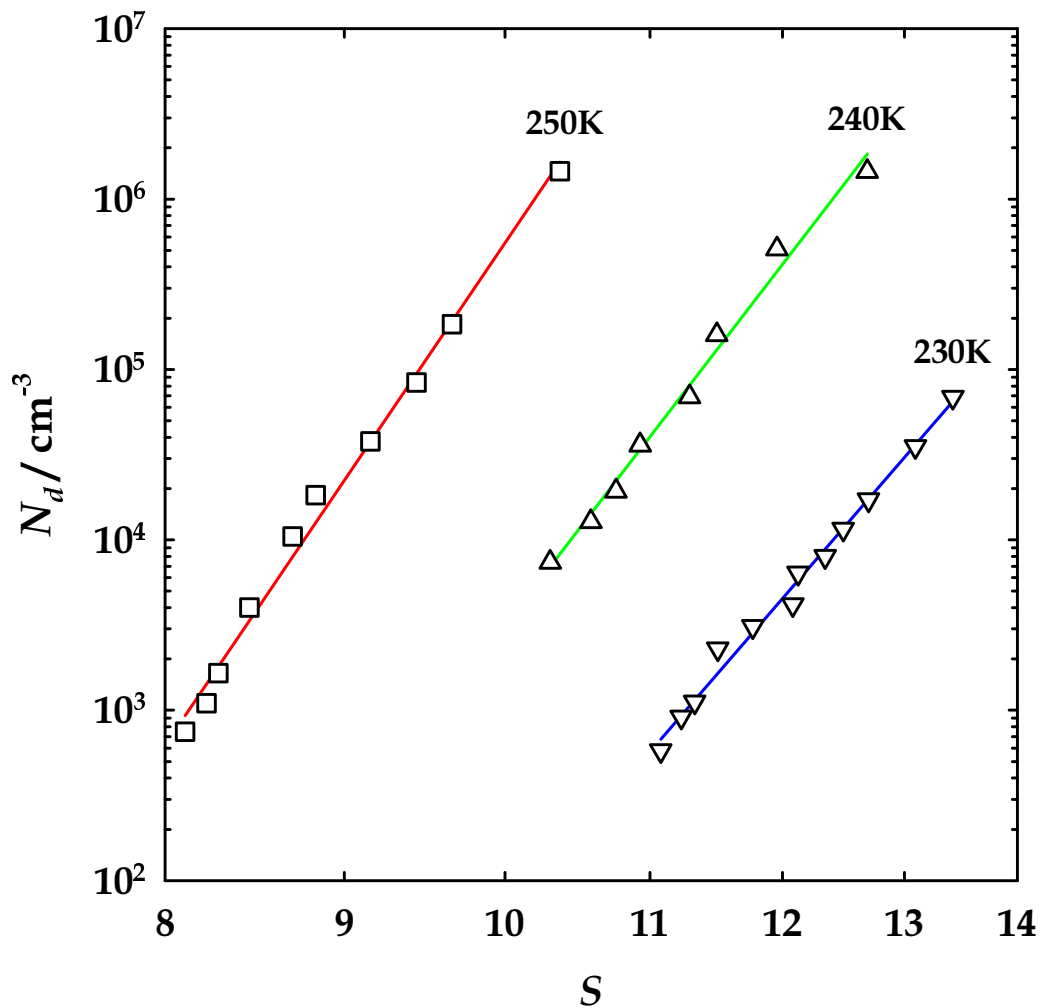


Abb. 3.8: Teilchenzahldichten  $N_d$  bei gegebener Übersättigung  $S$  für unterschiedliche Expansionstemperaturen  $T_{exp}$ ; die Nukleationspulsdauer  $\Delta t_{exp}$  beträgt bei allen Messungen ca. 1.2 ms.

Für jeden der in Abb. 3.8 dargestellten Messpunkte wurde eine Wachstumskurve aufgenommen (vgl. Tab. A.1 im Anhang), die zusammen in den Abb. 3.9 bis Abb. 3.11 gezeigt werden. Die zugehörigen gemessenen und abgeleiteten Systemparameter sind in Tab. A.2 im Anhang aufgeführt.

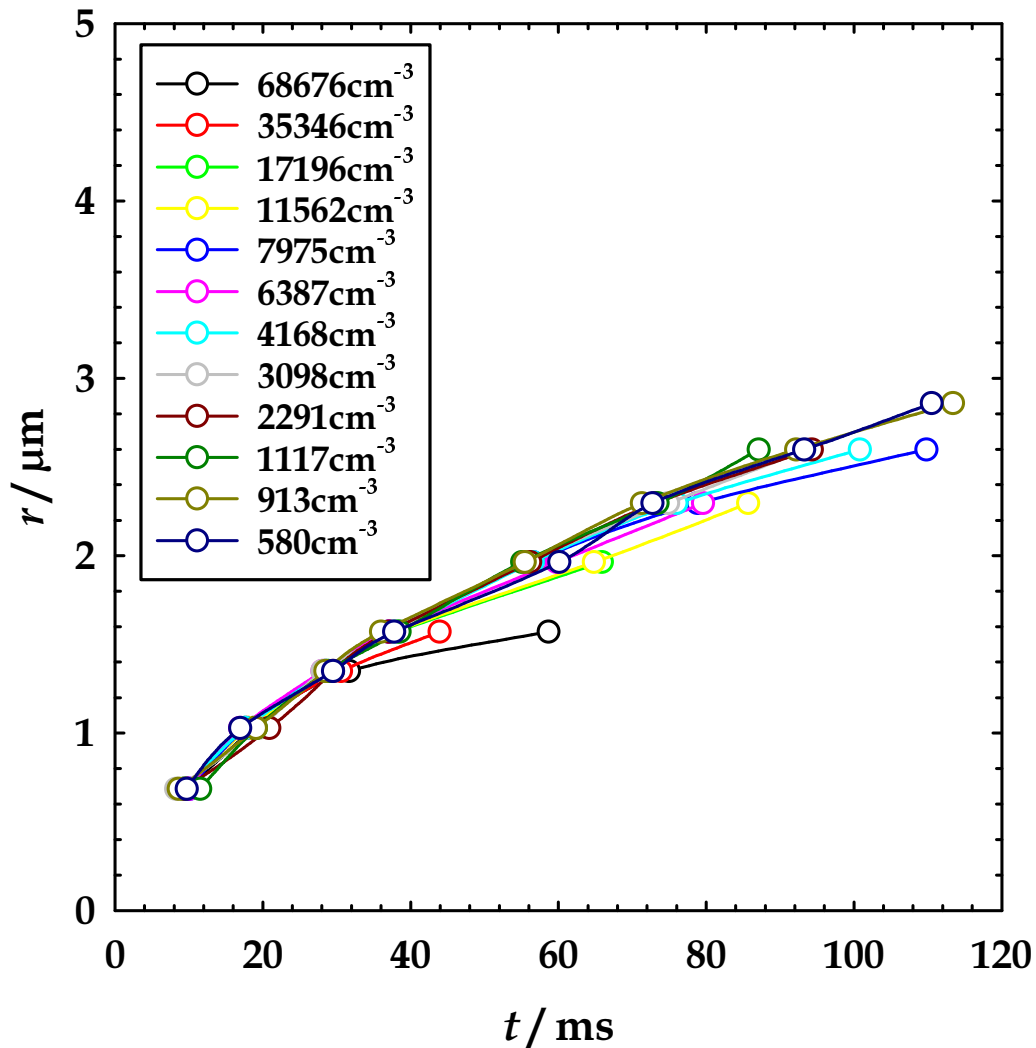


Abb. 3.9: Wachstumskurven der bei 230 K gebildeten Keime. Die Legende gibt die jeweilige Teilchenzahldichte der Keime  $N_d$  wieder.

Die gemessenen Wachstumskurven zeigen die erwartete Form einer Wurzelfunktion. Bei den Wachstumskurven mit kleineren Teilchenzahldichten, die sich in Systemen mit geringerer Anfangsübersättigung ergeben, ist im beobachteten Zeitfenster kein Abbruch des Wachstums feststellbar. Bei hohen Teilchenzahldichten kommt es trotz größerer im System vorhandener Dampfmenge zu frühzeitigem Abbruch des Wachstums. Der mit steigender Teilchenzahldichte bei kleineren Radien stattfindende Wachstumsabbruch erfolgt dadurch, dass sich eine zwar etwas größere Dampfmenge auf eine aber überproportional größere Anzahl von Tröpfchen verteilen muss.

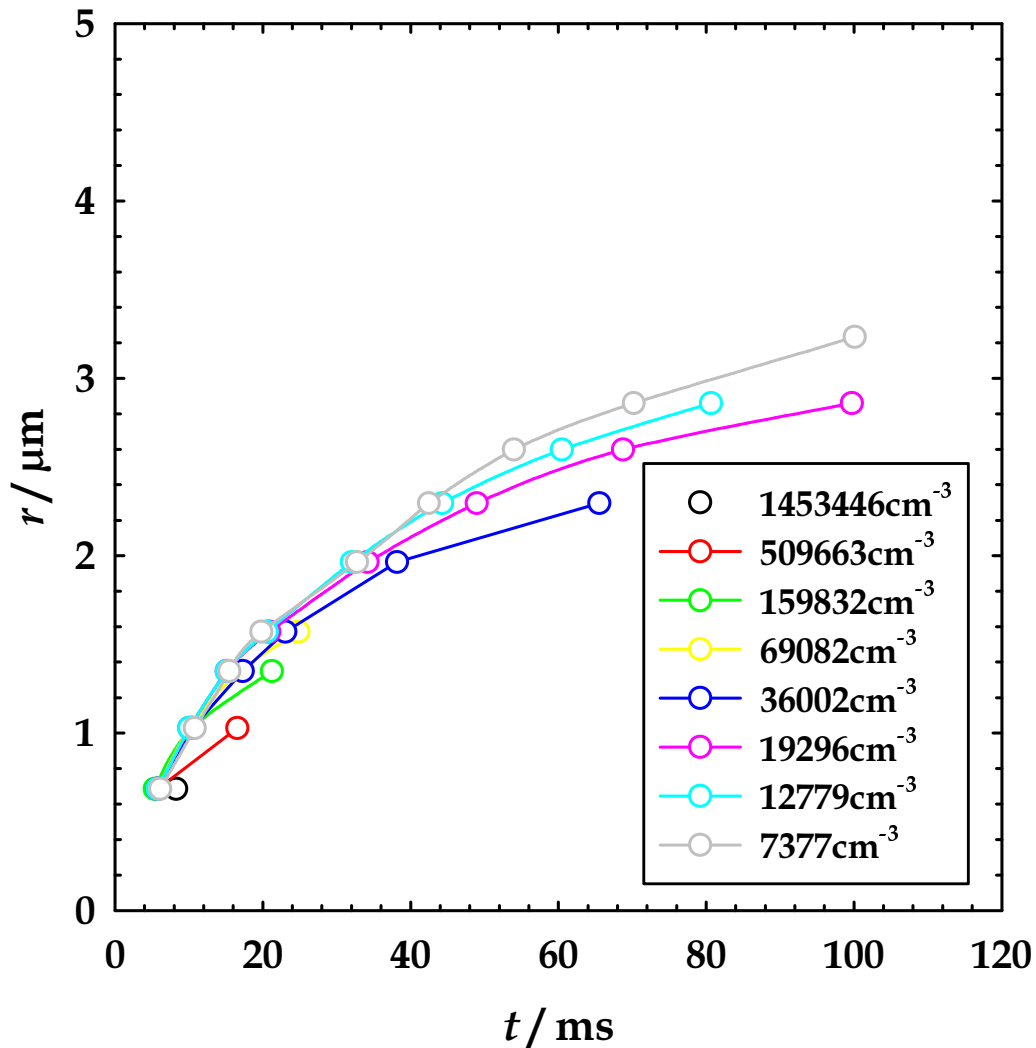


Abb. 3.10: Wachstumskurven der bei 240 K gebildeten Keime. Die Legende gibt die jeweilige Teilchenzahldichte der Keime  $N_d$  wieder.

Dieses Phänomen tritt umso deutlicher hervor, je höher die Temperatur der zu vergleichenden Systeme ist. In Abb. 3.10 ist noch ein weiterer Effekt zu sehen. Die Wachstumskurve mit  $N_d = 7377 \text{cm}^{-3}$  liegt zu Beginn unter allen Wachstumskurven, schneidet im weiteren Verlauf alle übrigen und ist zum Schluss die Oberste. Dies liegt daran, dass der Überschussdampfdruck, also die Differenz aus tatsächlichem Dampfdruck und Gleichgewichtsdampfdruck (vgl. Kapitel 4.1) im *continuum regime* entscheidenden Einfluss auf die Wachstumsgeschwindigkeit der Tröpfchen hat. Der Überschussdampfdruck ist zu Beginn des Wachstums bei der diskutierten Wachstumskurve der geringste. Folglich ist auch seine Wachstumsgeschwindigkeit klein. Durch die geringe Teilchenzahldichte kommt es aber nicht so schnell wie bei den anderen Kurven zu einer merklichen Verknappung der Dampfmenge. Deren

Wachstumsgeschwindigkeit lässt deutlich nach (und es kommt teilweise auch zum Wachstumsabbruch), während die Wachstumsgeschwindigkeit der Kurve mit der geringsten Teilchenzahldichte kaum von der Dampfverknappung beeinflusst wird.

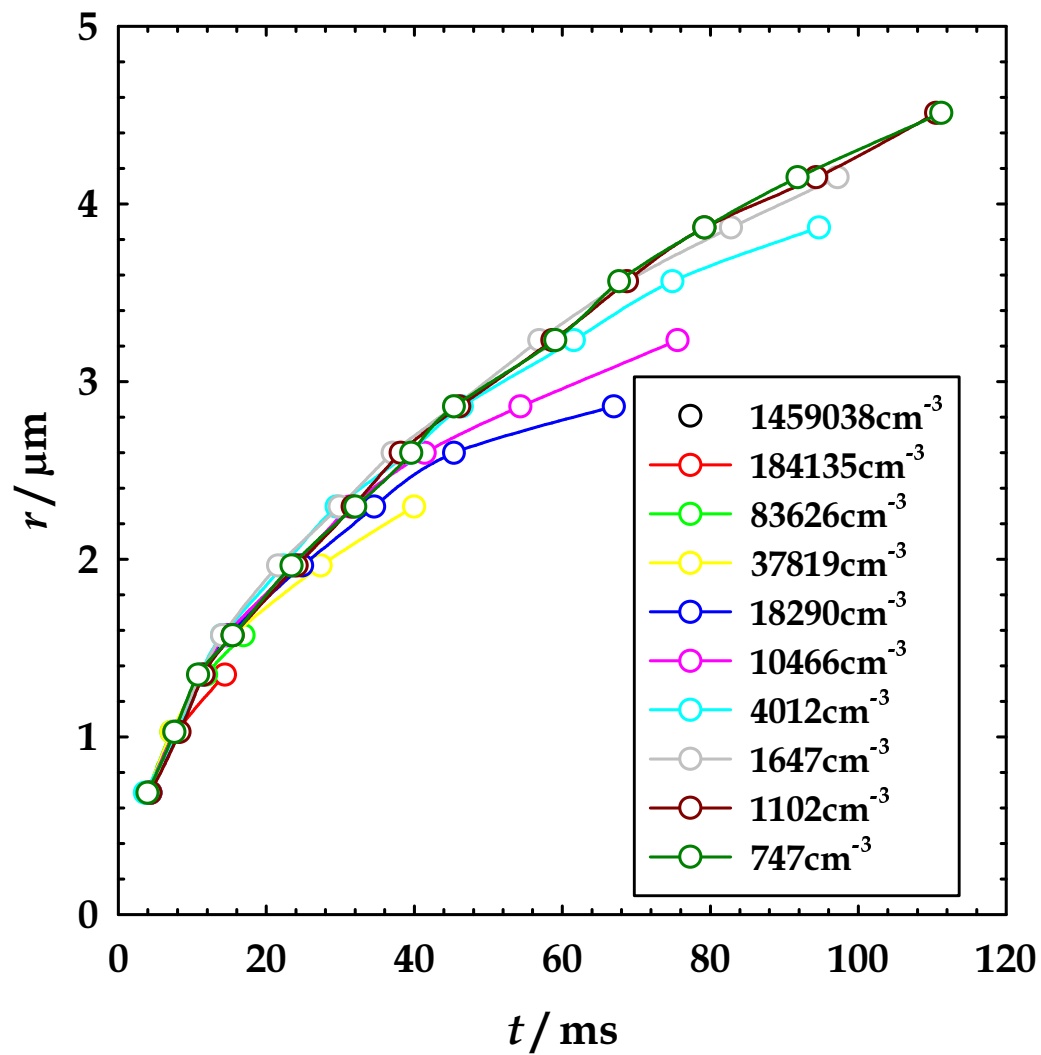


Abb. 3.11: Wachstumskurven der bei 250 K gebildeten Keime. Die Legende gibt die jeweilige Teilchenzahldichte der Keime  $N_d$  wieder.

Der aufmerksame Leser wird an dieser Stelle einwenden, dass die Wachstumskurven mit den beiden höchsten Teilchenzahldichten schon beim ersten Messpunkt unter der diskutierten Kurve liegen. Dies ist insofern verständlich, da bei diesen hohen Teilchenzahldichten das Wachstum so schnell erfolgt, dass beim ersten Messpunkt ihr Überschussdampfdruck schon deutlich unter dem Anfangsüberschussdampfdruck liegt. Die gleichen Eigenschaften der Kurven in Abhängigkeit ihrer Teilchenzahldichten sind in Abb. 3.9 zu sehen.

Die aus experimentellen Daten gewonnen Wachstumskurven sind nun in einer Form, dass mit ihnen verschiedene Ansätze, die sich aus der Wachstumstheorie ergeben, auf ihre Richtigkeit hin untersucht werden können.



## 4. Vergleich und Diskussion

In diesem Kapitel werden verschiedene Wege beschritten, den Wachstumsprozess zu verstehen. Zuerst wird die Richtigkeit der Systemparameter anhand einer Energie- / Massenbilanzrechnung überprüft. Anschließend wird basierend auf diesen Systemparametern das Wachstum der Tröpfchen als numerische Lösung von gekoppelten Gleichungen nach verschiedenen Modellen berechnet und mit den experimentellen Wachstumskurven verglichen. Ziel ist die konsistente Beschreibung des Wachstumsprozesses vom kritischen Keim bis zum einige  $\mu\text{m}$ -großen Tröpfchen.

### 4.1 Erhaltung von Energie und Masse

Verantwortlich für das Wachstum der Tröpfchen ist die herrschende Übersättigung  $S$  (vgl. Gleichung (2.21)). Für das Wachstum von Tröpfchen ist aber die effektive Übersättigung

$$S_{\text{eff}} = \frac{p_v}{p_{e,r}(T)} \quad (4.1)$$

zu berücksichtigen. Im Gleichgewicht ist  $S_{\text{eff}}$  gleich eins und während des Wachstums größer als eins. In erster Näherung kann für große Tröpfchen

$$p_{e,r} = p_e \quad (4.2)$$

angenommen werden.

Die Abweichung vom Gleichgewichtszustand kann auch durch den Überschussdampfdruck

$$U = p_{e,r}(T)(S_{\text{eff}} - 1) = p_v - p_{e,r}(T) \quad (4.3)$$

ausgedrückt werden, der sich besser zur Beschreibung von Wachstumsphänomenen eignet. Der Überschussdampfdruck ist während des Wachstumsprozesses größer Null. Beim Wachstum der Tröpfchen wird durch die Kondensation latente Wärme frei. Somit erhöht sich die Temperatur des Systems und der Gleichgewichtsdampfdruck steigt. Zudem reduziert sich der tatsächliche Partialdruck der Dampfkomponente, da sich seine Stoffmenge um den kondensierten Anteil verringert. Dies hat zu Folge, daß  $U$  immer kleiner wird. Der Wachstumsprozess ist beendet, wenn  $U$  gleich Null ist.

Als Einstieg in das konsistente Verständnis der Vorgänge in der Kammer bieten sich die Betrachtung der Systemtemperatur und der Größe der Tröpfchen am Ende

des Wachstumsprozesses an, da die beiden Größen nicht von der Kinetik abhängen, sondern sich rein thermodynamisch aus der Erhaltung von Energie und Masse ergeben. Sie sind in erster Näherung aus den Bedingungen am Anfang des Wachstumsprozesses und dem experimentell ermittelten Abbruchradius errechenbar.

#### 4.1.1 Graphische Ermittlung der Temperatur am Ende des Wachstumsprozesses

Die Stoffmenge  $n_l$ , die durch Kondensation aus der Gasphase mit dem Volumen  $V_{sys}$  ausfallen kann, ist in erster Näherung unter Verwendung der Gleichungen (4.2) und (4.3) durch

$$n_l = \frac{UV_{sys}}{RT} \quad (4.4)$$

beschreibbar. Diese Näherung gilt für den Fall, daß die Änderung des tatsächlichen Dampfdrucks  $p_v$  mit der Temperatur klein ist im Vergleich zur Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtsdampfdruckes  $p_e(T)$ . Durch Umformung und Erweiterung von Gleichung (4.4) erhält man einen Ausdruck für den ausfallenden Volumenbruch

$$\phi = \frac{V_l}{V_{sys}} = \frac{n_l N_A v_l}{V_{sys}} = \frac{UN_A v_l}{RT}. \quad (4.5)$$

Dabei ist  $v_l = M_v / N_A \rho_l$  das Volumen eines Moleküls oder Atoms in der flüssigen Phase. Das Endvolumen eines Tröpfchens (durch den Index „fin“ gekennzeichnet)

$$V_{d,fin} = \frac{4\pi}{3} r_{fin}^3 = \frac{\phi}{N_{d,fin}} \approx \frac{\phi}{N_d} \quad (4.6)$$

ist durch den experimentell bestimmbaren Abbruchradius  $r_{fin}$  gegeben. Dabei wird vernachlässigt, dass das experimentell zugängliche  $N_d$  nicht konstant, sondern, da wir ein System mit konstantem Gesamtdruck betrachten, eine Funktion des sich mit der Temperatur verändernden Volumens ist. Der Abbruchradius

$$r_{fin} = \sqrt[3]{\frac{3UN_A v_l}{4\pi RT_{fin} N_d}} \quad (4.7)$$

ist dadurch nur noch von der Temperatur abhängig, da auch  $U$  eine Funktion der Temperatur darstellt, wenn  $p_v$  als bekannt angenommen wird. Da der Abbruchradius aus den experimentellen Wachstumsmessungen bestimmbar ist, stellt Gleichung (4.7) eine implizite Bestimmungsfunktion für die Temperatur dar, die sich am Wachstumsende eingestellt hat.

Diese kann graphisch leicht bestimmt werden. Hierzu wird Gleichung (4.7) so umgeformt, dass die rechte und linke Seite jeweils eine Funktion der Temperatur darstellen, die voneinander unabhängig sind.

$$\frac{4\pi r_{fin}^3 R N_d}{3N_A v_l} T = p_v - p_e(T) \quad (4.8)$$

Trägt man beide Seiten separat als Funktion von  $T$  auf, ergibt der Schnittpunkt beider Kurven die Temperatur beim Wachstumsabbruch  $T_{fin}$ .

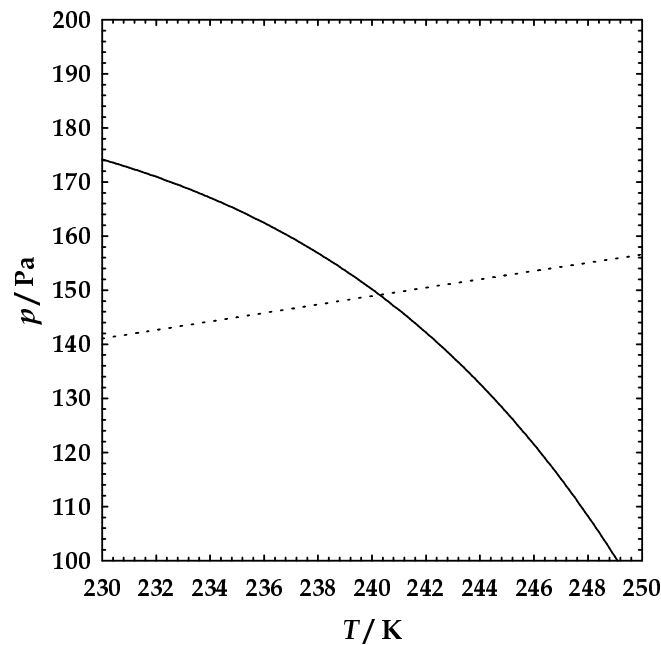


Abb. 4.1: Graphische Ermittlung der Abbruchtemperatur für das System mit der Rekompresstempertur  $T_{rec} = 233.36$  K und  $N_d = 68675.55$  cm<sup>-3</sup>. Die gestrichelte Linie stellt die linke Seite, die durchgezogene Linie die rechte Seite von Gleichung (4.8) dar. Der Schnittpunkt der Funktionen liegt bei  $T_{fin,graph} = 240.28$  K.

Abb. 4.1 zeigt beispielhaft die Vorgehensweise zur graphischen Ermittlung der Abbruchtemperatur. Die graphisch ermittelten Werte für alle Systeme, bei denen der Abbruch des Wachstums zu beobachten war, finden sich in Tab. 4.1.

#### 4.1.2 Rechnerische Ermittlung der Temperatur am Ende des Wachstumsprozesses

Die Temperatur am Ende des Wachstumsprozesses lässt sich allerdings auch berechnen, indem man voraussetzt, dass die Temperaturerhöhung im System nur durch die freiwerdende Kondensationswärme verursacht wird. Danach ergibt sich für die Temperaturerhöhung

$$\Delta T = \frac{n_l L_m}{n_g C_{p,m,g}}. \quad (4.9)$$

Hierbei ist  $n_l$  die am Ende des Wachstumsprozesses auskondensierte Stoffmenge,  $L_m$  die molare latente Wärme der Verdampfung,  $n_g$  die Stoffmenge des Trägergases und  $C_{p,m,g}$  dessen molare Wärmekapazität. Diese Gleichung gilt nur für Gasmischungen, bei denen der Partialdruck des Trägergases sehr viel größer als der des Dampfes ist. Ist dies nicht der Fall, muss auch die Wärmekapazität des Dampfes berücksichtigt werden.

Die Stoffmengen im System sind nicht explizit bekannt, können aber durch andere messbare Größen ausgedrückt werden. Aus den Gleichungen (4.5) und (4.6) erhält man

$$n_l = \frac{4\pi r_{fin}^3 N_{d,fin} V_{sys,fin}}{3N_A v_l} \quad (4.10)$$

und die ideale Gasgleichung liefert

$$n_g = \frac{p_g V_{sys,0}}{RT_0}. \quad (4.11)$$

Vereinfachend gilt unter der Voraussetzung  $p_v \ll p_g$

$$p_g = p_{ges}. \quad (4.12)$$

Da wir ein System bei konstantem Gesamtdruck betrachten ist  $V_{sys}$  und damit auch  $N_d$  eine Funktion der Temperatur. Unter der Voraussetzung der Gültigkeit der idealen Gasgesetze folgt

$$\frac{V_{sys,fin}}{T_{fin}} = \frac{V_{sys,0}}{T_0}, \quad (4.13)$$

$$N_{d,0} V_{sys,0} = N_{d,fin} V_{sys,fin} \quad (4.14)$$

und

$$N_{d,0} T_0 = N_{d,fin} T_{fin}. \quad (4.15)$$

Nimmt man vereinfachend an, dass die Messgröße  $N_d$ , die bei einem Tröpfchenradius von  $0.68 \mu\text{m}$  gemessen wird, noch weitgehend unbeeinflusst von einer Vergrößerung des betrachteten Volumens durch die Erwärmung des Systems

ist, so gilt  $N_{d,0} = N_d$ . Unter Berücksichtigung der Gleichungen (4.10) bis (4.12) und (4.14) ergibt sich aus Gleichung (4.9)

$$\Delta T = \frac{4\pi r_{fin}^3 N_d L_m R T_o}{3N_A v_c p_{ges} C_{p,m,g}}. \quad (4.16)$$

Die Systemtemperatur am Ende des Wachstumsprozesses  $T_{fin}$  ist dann

$$T_{fin} = T_o + \Delta T. \quad (4.17)$$

Damit ist ein weiterer Weg zur Bestimmung der Endtemperatur des Wachstumsprozesses besprochen worden. Die in dieser Weise berechneten Systemtemperaturen am Ende des Wachstumsprozesses sind in Tab. 4.1 zusammengefasst.

Bei der graphischen Methode wird, ohne den Systemeigenschaften Rechnung zu tragen, aus dem ausgeschiedenen Volumen nur auf den im System vorhandenen Überschussdampfdruck, und damit auf eine mögliche Abbruchtemperatur in grober Näherung geschlossen. Bei der rechnerischen Ermittlung der Abbruchtemperatur dient die ausgeschiedene totale Stoffmenge unter Berücksichtigung der Massen- und Energieerhaltung und der Systemeigenschaften zur Berechnung einer realistischen Temperaturerhöhung. Trotzdem ist die Überlegung nach Kapitel 4.1.1 nicht überflüssig, denn sie macht von der Vorstellung Gebrauch, dass der Überschussdampfdruck die treibende Kraft des Wachstumsprozesses ist. Dabei wird das Erreichen einer Gleichgewichtsbedingung angestrebt, die beim Ansatz nach 4.1.2 unberücksichtigt bleibt. Eine Verbindung von beiden Ansätzen ist somit sinnvoll.

#### 4.1.3 Iterationsrechnung zur theoretischen Bestimmung von Abbruchtemperatur und Abbruchradius

Da die experimentelle Rekompensation in der Regel schnell im Vergleich zum Wachstumsprozess ist, wird vereinfachend angenommen, dass für den Wachstumsprozess im wesentlichen die Systemeigenschaften nach der erfolgten Rekompensation (und nicht die der Keimbildung im Expansionsminimum) bestimmend sind (vgl. Absatz nach Gleichung (3.3)). Es gelten daher als Anfangsbedingungen zur Startzeit  $t_0 = 0$  die Systemparameter zum Zeitpunkt der abgeschlossenen Rekompensionsphase (Beginn der Phase des konstanten Drucks). Sie sind durch den Index „*rec*“ gekennzeichnet und aus den Daten der Wachstumsexperimente zugänglich:

- a)  $T_0 = T_{rec}$  (nach dem *Poisson*-Gesetz errechnete Rekompresstempertur)
- b)  $p_{v,0} = p_{v,rec}$
- c)  $p_{ges,0} = p_{ges,rec} = \text{konstant} \approx p_g$  (für  $p_g \gg p_v$ )
- d)  $N_{d,0} \approx N_d$  (vgl. Absatz vor Gleichung (4.16))
- e)  $V_{d,0} \approx 0$  (Tatsächliches Volumen des kritischen Keimes: ca.  $4.2 \times 10^{-27} \text{m}^3$ )

Das System ist am Anfang des Wachstums in einem Nichtgleichgewichtszustand. Es gilt zu Beginn des Wachstumsprozesses nach den Gleichungen (4.2) und (4.3) für den Überschussdampfdruck

$$U = p_v - p_e(T_0). \quad (4.18)$$

Dieser Teil des Dampfes würde sich ausscheiden, wäre mit der Kondensation keine Temperaturerhöhung verbunden, auf die  $p_e$  sehr empfindlich reagiert (vgl. dazu Abb. 4.2).

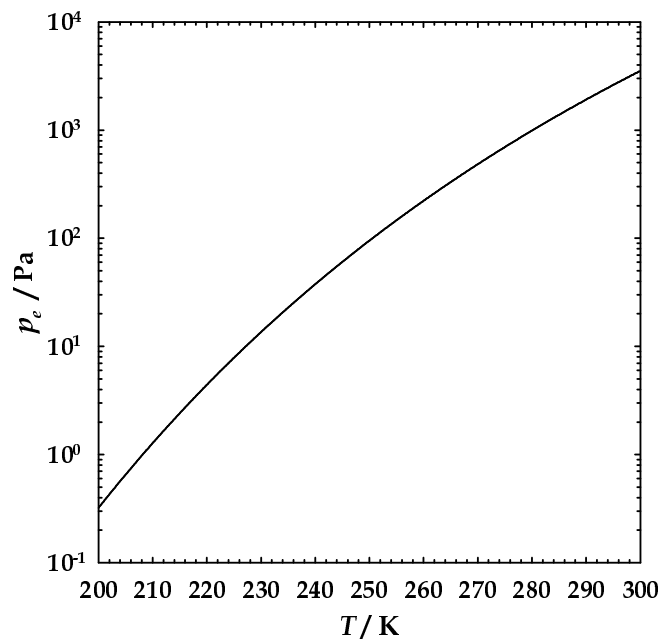


Abb. 4.2: Dampfdruckkurve von  $\text{H}_2\text{O}$

Durch die Temperaturerhöhung wird  $p_e$  im Laufe des Wachstumsprozesses immer größer. Fände keine Verringerung von  $p_v$  durch die ausgeschiedene Dampfmenge statt, würde sich  $p_v$  mit der Temperatur bekanntermaßen linear erhöhen. Dies ist im Vergleich zur Temperaturabhängigkeit von  $p_e$  vernachlässigbar.  $U$  wird also durch eine Verringerung von  $p_v$  durch Kondensation und zusätzlich durch eine Erhöhung

von  $p_e$  kleiner. Deshalb empfiehlt es sich  $U$  in kleinen Schritten ( $dU$ ) zu verringern, damit nicht eine größere Stoffmenge ausgeschieden wird, als es die Gleichgewichtsbedingung erlaubt. Dies erfolgt, in dem nur der  $X$ -te Teil ( $X > 2$ ) des Überschussdampfdrucks

$$dU = U/X \quad (4.19)$$

ausgeschieden wird. Der dadurch ausfallende Volumenbruch ergibt sich nach Gleichung (4.5) zu

$$d\phi = \frac{dUN_A v_l}{RT}. \quad (4.20)$$

Das entsprechende Volumen, das auf ein Tröpfchen entfällt, ist nach Gleichung (4.6)

$$dV_d = \frac{d\phi}{N_d} \quad (4.21)$$

und das Gesamtvolumen folglich

$$V_{d,1} = V_{d,0} + dV_d. \quad (4.22)$$

Die sich durch die Kondensation ergebende Temperaturänderung ist nach Gleichung (4.16)

$$dT = \frac{dV_d N_d L_m R T_r}{N_A v_l p_{ges} C_{p,m,g}}. \quad (4.23)$$

Damit ergibt sich die neue Systemtemperatur  $T_1$  zu

$$T_1 = T_0 + dT \quad (4.24)$$

und entsprechend folgt für die Änderung des Dampfdrucks

$$dp_v = \frac{-dV_d N_d R T_r}{N_A v_l} \quad (4.25)$$

und für den Dampfdruck

$$p_{v,1} = p_{v,0} + dp_v. \quad (4.26)$$

Mit den neuen Werten für den Dampfdruck und die Temperatur (und damit auch für den Gleichgewichtsdampfdruck) kann die Prozedur wiederholt werden. Schließlich kommt es zur Konvergenz der Temperatur, deren Grenzwert die Wachstums-

abbruchtemperatur  $T_{fin,it.}$  ist, von  $U$  (konvergiert gegen Null) und des Gesamtvolumens der Tröpfchen (Grenzwert:  $V_{d,fin,it.}$ ). Der Abbruchradius  $r_{fin,it.}$  ergibt sich zu

$$r_{fin,it.} = \sqrt[3]{\frac{3V_{d,fin,it.}}{4\pi}}. \quad (4.27)$$

Tab. 4.1 zeigt die sich nach den beschriebenen drei Verfahren ergebenden Endtemperaturen im Vergleich.

Tab. 4.1: Vergleich der Abbruchtemperaturen und -radien. Der erste Block beinhaltet gemessene oder abgeleitete Systemparameter, der zweite und dritte graphisch, bzw. rechnerisch aus den gemessenen Abbruchradien ermittelte Abbruchtemperaturen des Systems und der vierte Block die iterativ berechneten Abbruchtemperaturen und -radien.

$N_d / \text{cm}^3$	$T_{rec} / \text{K}$	$r_{fin} / \mu\text{m}$	$T_{fin, graph} / \text{K}$	$\Delta T_1 / \text{K}$	$T_{fin, ber.} / \text{K}$	$\Delta T_2 / \text{K}$	$T_{fin, it.} / \text{K}$	$\Delta T_3 / \text{K}$	$r_{fin, it.} / \mu\text{m}$
68675.55	233.36	1.68	240.28	6.92	240.63	7.26	240.63	7.27	1.69
1453446	243.63	0.80	254.75	11.12	256.96	13.34	256.46	12.83	0.78
509663.2	243.28	1.12	253.45	10.17	256.96	13.68	256.01	12.73	1.09
159832.3	243.28	1.50	258.05	14.77	254.08	10.81	255.88	12.60	1.58
69082.44	242.81	2.01	256.30	13.49	254.48	11.67	255.43	12.62	2.06
1459038	253.27	0.86	271.38	18.11	269.20	15.93	270.72	17.45	0.88
184135.0	252.44	1.47	273.50	21.06	263.53	11.09	269.76	17.32	1.70
83625.97	252.68	1.91	273.12	20.44	264.00	11.32	269.73	17.05	2.19
37819.24	252.78	2.59	271.90	19.12	265.70	12.92	269.63	16.85	2.82

Wie die Tabelle und insbesondere Abb. 4.3 zeigen, sind die iterativ berechneten Abbruchradien bei den 230 K- und 240 K-Messungen in guter Übereinstimmung mit den experimentell beobachteten (Abweichung maximal 4.7%). Dies zeigt, dass das verwendete Modell auf realistischen Annahmen basiert und die verwendeten Anfangsbedingungen, insbesondere die Rekompensationstemperatur, korrekt sind. Größer sind die Abweichungen der Radien bei den 250 K-Messungen. Die Rechnung ergibt bis zu 15% größere Abbruchradien als gemessen. Dieser Trend lässt sich auch bei der Anwendung der Wachstumsfunktion in Kapitel 4.3 feststellen.



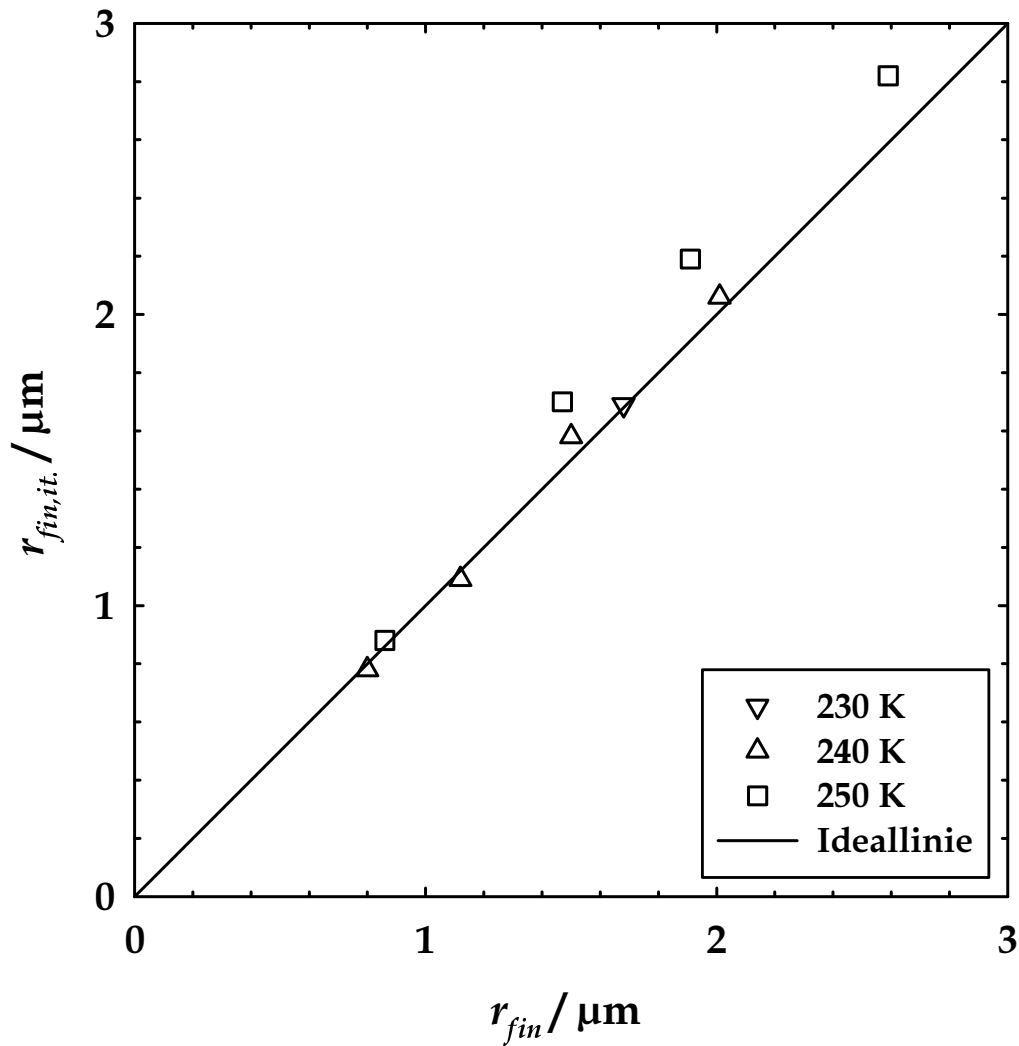


Abb. 4.3: Vergleich experimenteller und iterativ errechneter Abbruchradien.

## 4.2 Wachstumsfunktionen

Ausgehend von den Überlegungen der Energie- / Massebilanzbetrachtung und der Beschreibung der Flüsse vom und zum Tröpfchen nach Kapitel 2.1 ist eine quantitative Beschreibung des Wachstumsprozesses möglich. Hierzu wird ein System gekoppelter Gleichungen aufgestellt und numerisch mit verschiedenen Ansätzen zum Massen- und Wärmefluss gelöst. Die einzelnen Fälle werden diskutiert und mit den experimentellen Werten verglichen.

### 4.2.1 Ansatz der Wachstumsrechnung

Sind die Änderungen aller Systemparameter bekannt und so klein, daß ihre Konstanz in einem Zeitschritt vorausgesetzt werden kann (was durch geeignete Wahl der Zeitschritte gelingt), so ergeben sich ihre Absolutwerte aus den Anfangsbedingungen und der Summe ihrer Änderungen. Es empfiehlt sich eine solche Berechnung auf Zeitinkrementen  $dt$  basieren zu lassen. Das in einem Zeitschritt auf einem Tröpfchen mit der Temperatur  $T_d$  ausgeschiedene Volumen ergibt sich nach der Definition des Massenflusses  $I$  zu

$$dV_d = \frac{I dt}{\rho_l}. \quad (4.28)$$

Dadurch wird auf dem Tröpfchen die Wärmemenge

$$dQ_d = \rho_l L_s dV_d \quad (4.29)$$

frei. Diese führt zu einer Erhöhung der Tröpfchentemperatur  $T_d$  um

$$dT_{d,1} = \frac{dQ_d}{C_{p,m,l} \left( \frac{V_d}{v_l N_A} \right)}. \quad (4.30)$$

Gleichzeitig findet aber auch ein Wärmefluss  $Q$  vom Tröpfchen zur umgebenden Gasphase statt<sup>2</sup>. Jedes Tröpfchen gibt die Wärmemenge

$$dQ_g = Q dt \quad (4.31)$$

an die Gasphase ab, was zu einer Temperaturänderung des Tröpfchens um

$$dT_{d,2} = \frac{dQ_g}{C_{p,m,l} \left( \frac{V_d}{v_l N_A} \right)} \quad (4.32)$$

und zu einer Temperaturerhöhung der Gasphase entsprechend Gleichung (4.23) um

$$dT_\infty = \frac{-dQ_d N_d R T_\infty}{C_{p,m,g} p_{ges}} \quad (4.33)$$

---

<sup>2</sup> An dieser Stelle sei noch einmal explizit darauf hingewiesen, dass in dieser Arbeit Flüsse generell dann positiv sind, wenn sie zum Tröpfchen gerichtet sind. Demnach ist  $Q$  hier eine negative Größe, da ein Wärmefluss vom Tröpfchen weggeführt.

führt. Die Änderung des Dampfdrucks ergibt sich nach Gleichung (4.25).

Somit sind alle Änderungen der Systemparameter zugänglich und werden am Ende eines Zeitschritts zu den bisher gültigen Werten addiert. Diese Prozedur wird solange wiederholt bis sich eine stabile Lösung ergibt. Dies ist der Fall, wenn die Gleichungen (4.28) und (4.31) gleich Null werden.

Als Anfangsbedingungen können in erster Näherung die in Kapitel 4.1.3 genannten Punkte a) - d) dienen. Da der Massenfluss in jedem Falle eine vom Tröpfchenradius abhängige Größe ist, muss  $V_{d,0} \neq 0$  sein, da sonst der Kondensationskeim nicht wachsen würde. Daher wird vorausgesetzt, dass der Radius des Keims ca. 1 / 1000 größer als der des, im instabilen Gleichgewicht mit der Gasphase stehenden, kritischen Clusters ist (vgl. Gleichung (2.20)).

#### 4.2.2 Verschiedene Wachstumsfunktionen

Basierend auf den tatsächlichen Rekompessionsbedingungen einer Messung ( $T_{rec} = 233.65 \text{ K}$ ;  $p_{v,rec} = 170.6 \text{ Pa}$ ;  $p_{ges,rec} = 40.90 \text{ kPa}$ ;  $N_d = 4168 \text{ cm}^{-3}$ ) werden die beiden Grenzfälle des Wachstumsprozesses berechnet und dargestellt. Anschließend wird eine *Knudsen*-Korrektur für das Wachstum durchgeführt.

##### a) *Continuum Regime*

Bei der Berechnung des Wachstums im *continuum regime* entspricht der Massenflussgleichung (2.6). Hierbei ist zu beachten, daß für den Dampfdruck auf der Tröpfchenoberfläche  $p_{e,r}$  Gleichung (2.18) mit  $T = T_d$  gilt. Für den Wärmefluss vom Tröpfchen in die Gasphase  $Q_c$  gilt Gleichung (2.24). Es ergibt sich eine Wachstumsfunktion, die in Abb. 4.4 dargestellt ist. Es sei darauf hingewiesen, dass hier der *continuum regime*-Grenzfall der Wachstumsbeschreibung zur Illustration auf den gesamten Größenbereich des Wachstumsprozesses angewendet worden ist. Für die kleinen Tröpfchenradien ist das Ergebnis daher physikalisch unrealistisch. In Abb. 4.4 zeigt sich deutlich die Verlangsamung des Wachstums bei großen Teilchenradien, die auf die Abnahme des Dampfdrucks in der Gasphase zurückzuführen ist. Bei Erreichen der Gleichgewichtsbedingung  $U = 0$  stoppt das Wachstum. Zeitgleich wird der kritische Radius gleich dem Tröpfchenradius. Das System hat einen neuen, vorerst stabilen Gleichgewichtszustand erreicht.

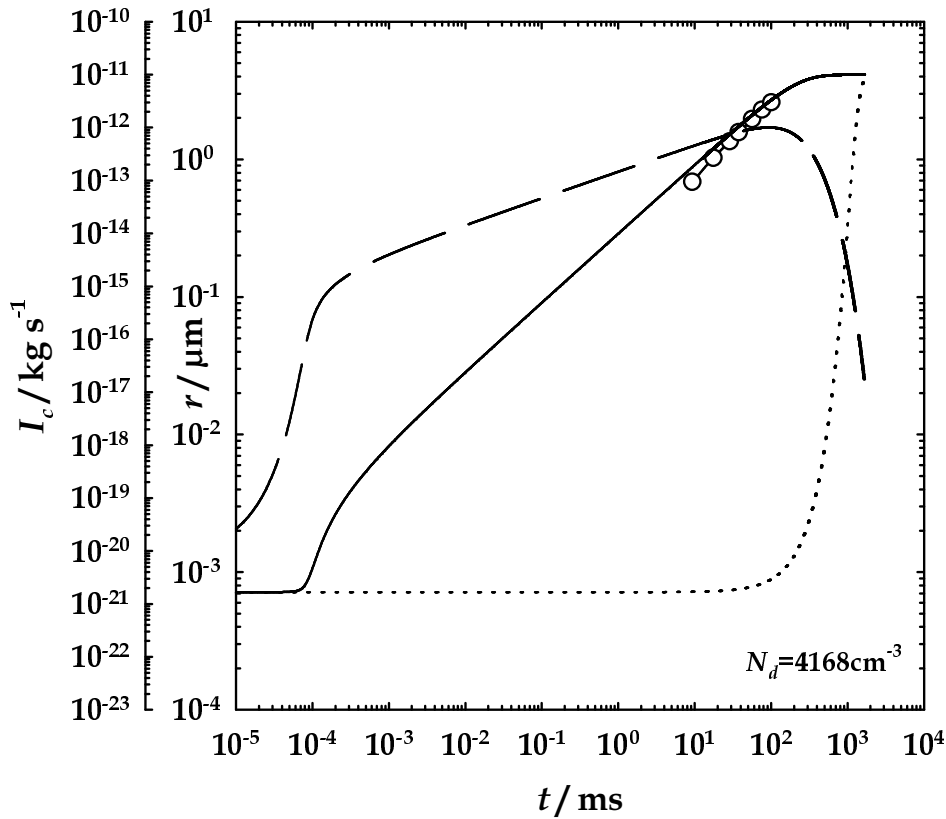


Abb. 4.4: Wachstumsfunktion nach dem Ansatz für das *continuum regime*. Die Kreise sind Messwerte, die durchgezogene Linie ist der Tröpfchenradius, die gepunktete Linie der kritische Radius und die gestrichelte Linie der Massenfluss.

#### b) Free Molecule Regime

Bei der *free molecule*-Berechnung ergibt sich genau das umgekehrte Bild. Wird der Massenfluss  $I_k$  nach Gleichung (2.19) mit  $p_{e,r} = p_{e,r}(T_d)$  und der Wärmefluss  $Q_k$  nach Gleichung (2.28) zugrunde gelegt, so ergibt sich ein zutreffendes Bild für kleine Tröpfchenradien (vgl. Abb. 4.5). Für große Radien ist die Lösung rein mathematisch und kann keine realistische Beschreibung der physikalischen Zustände sein. Der Vergleich von Abb. 4.4 und Abb. 4.5 zeigt deutlich dass der Massenfluss für kleine Tröpfchen von der *continuum regime*-Rechnung zu hoch bewertet wird. Umgekehrt ist der Massenfluss der *free molecule*-Rechnung für große Tröpfchen zu stark (vgl. Kapitel 2.1.1c). Um diesem Umstand Rechnung zu tragen, wurden in der Literatur [3] eine Reihe von Übergangslösungen vorgeschlagen, die die Rechnungen für das *free molecule regime* und das *continuum regime* miteinander verbinden.

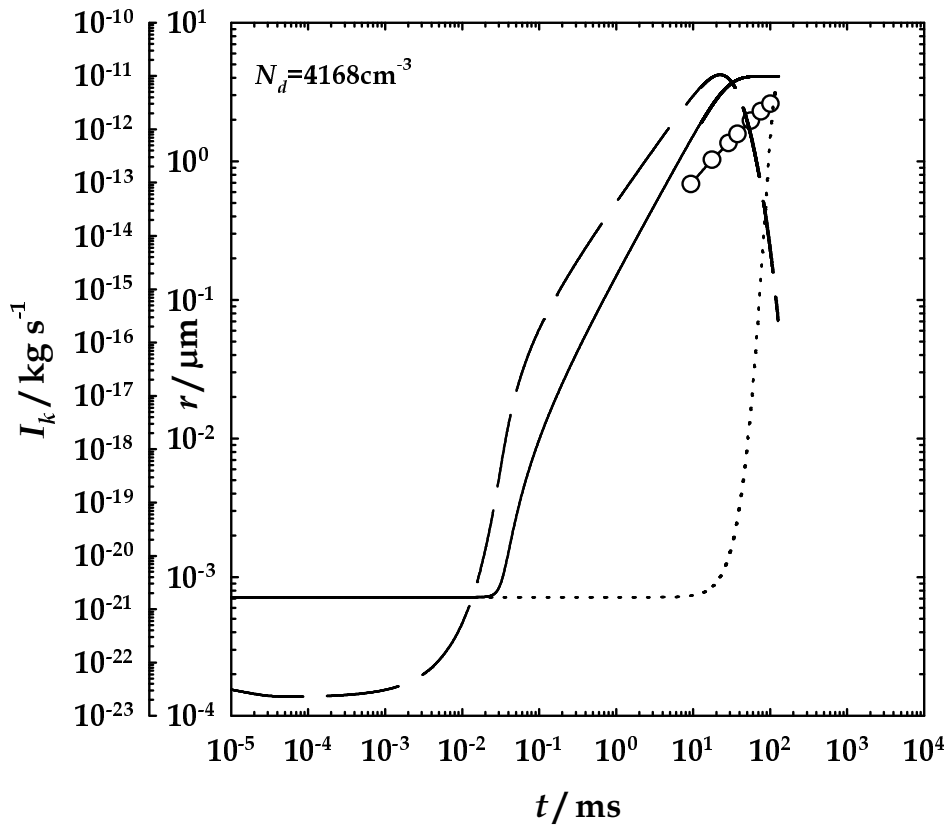


Abb. 4.5: Wachstumsfunktion nach dem Ansatz für das *free molecule regime*. Die Kreise sind Messwerte, die durchgezogene Linie ist der Tröpfchenradius, die gepunktete Linie der kritische Radius und die gestrichelte Linie der Massenfluss.

### c) Transition Regime

Um beide Wachstumsfunktionen aneinander anzupassen, wurde der Massenfluss  $I_c$  (Gleichung (2.18) mit  $p_{e,r} = p_{e,r}(T_d)$ ) des *continuum regime*-Grenzfalls zugrunde gelegt und einer Korrektur nach Gleichung (2.23) unterzogen. Eine einfache, von der Knudsenzahl abhängige Korrektur von  $I_c$  durch den Korrekturfaktor  $\beta$  wurde von *Fuchs* und *Sutugin* [41] vorgeschlagen und hat sich für die Beschreibung der hier gemessenen Wachstumskurven als tauglich erwiesen. Danach gilt

$$\beta = \frac{1 + Kn}{1 + \left(\frac{4}{3} + 0.377\right)Kn + \frac{4}{3}Kn^2}. \quad (4.34)$$

Entsprechend wurde der Wärmefluss  $Q_c$  (Gleichung (2.24)) mit

$$\beta_T = \frac{1 + Kn_T}{1 + \left(\frac{4}{3} + 0.377\right)Kn_T + \frac{4}{3}Kn_T^2} \quad (4.35)$$

korrigiert. Die sich daraus ergebende Wachstumsfunktion ist in Abb. 4.6 dargestellt.

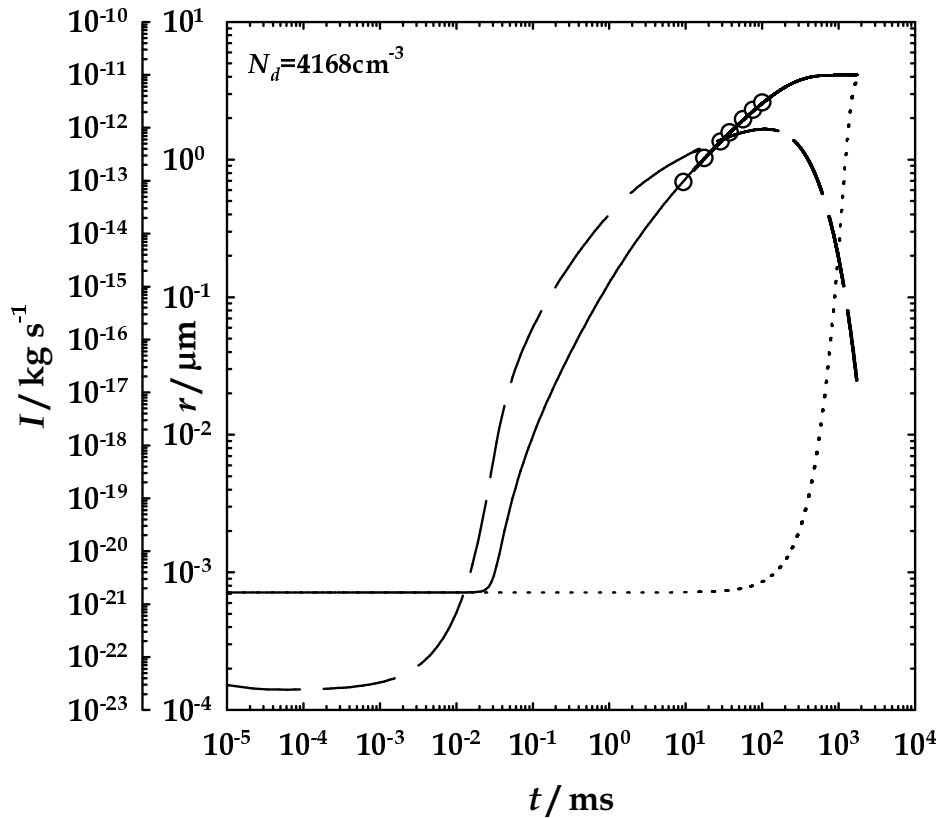


Abb. 4.6: Wachstumsfunktion basierend auf  $I_c$  und  $Q_c$  mit Korrektur für große Knudsenzahlen nach Fuchs und Sutugin [41]. Die Kreise sind Messwerte, die durchgezogene Linie ist der berechnete Tröpfchenradius, die gepunktete Linie der kritische Radius und die gestrichelte Linie der Massenfluss.

Im Vergleich mit Abb. 4.4 zeigt Abb. 4.6 wie erwartet eine gute Übereinstimmung des Wachstums für große Tröpfchenradien, da die  $\beta$ -Korrektur dort gegen 1 konvergiert und die Wachstumsfunktion demnach in die *continuum*-Form übergeht. Vergleicht man die  $\beta$ -korrigierte Wachstumsfunktion für Radien nahe dem Keimbildungsradius mit dem *free molecule* Fall (Abb. 4.5), so ist auch hier keine Abweichung feststellbar. Allerdings kann im *transition*-Bereich, in dem sich die Flussgleichungen von der *free molecule*-Form in die *continuum*-Form ändern, die errechnete Wachstumsfunktion nicht mit Messwerten verglichen werden, da in diesem Größenbereich mit der verwendeten Methode keine Radienmessung möglich

war. Die kleinsten messbaren Radien sind aber noch vom Wachstumsverlauf im *transition regime* beeinflusst, was sich in der Krümmung der Messpunkte äußert. Diese Krümmung wird von der Korrekturfunktion von *Fuchs* und *Sutugin* richtig beschrieben. Daher kann auch angenommen werden, dass der Wachstumsverlauf im *transition regime* durch die korrigierten Flussgleichungen grundsätzlich richtig wiedergegeben wird.

Eine andere Beschreibung des Massenflusses geht auf *Vesala et al.* [39] zurück. Sie drückten unabhängig vom betrachteten Größenbereich den Massenfluss durch

$$I = 4\pi r \left( S'_{eff} - 1 \right) \left[ \frac{RT_{\infty}}{M\beta D p_{e,r}(T_{\infty}) \left( 1 + \frac{(S'_{eff} + 1)p_{e,r}(T_{\infty})}{2p_{ges}} \right)} + \frac{L_s^2 M_v}{R\beta_T \chi T_{\infty}^2} \right]^{-1} \quad (4.36)$$

aus. Hier ist zu beachten, dass

$$S'_{eff} = \frac{p_{v,\infty}}{p_{e,r}(T_{\infty})} \quad (4.37)$$

gilt. Damit wird die Massenflussgleichung unabhängig von der Temperatur der Tröpfchen. Für den Wärmefluss vom Tröpfchen in die Gasphase verwenden auch *Vesala et al.* die Beschreibung von *Fuchs* und *Sutugin* (Gleichung (2.24) korrigiert mit Gleichung (4.35)), für die aber wieder die Tröpfchentemperatur benötigt wird. Wie in Abb. 4.7 zu sehen ist, liefert die Rechnung nach *Vesala et al.* (gepunktete Linie) nur geringfügig von *Fuchs* und *Sutugin* (durchgezogene Linie) abweichende Ergebnisse. Für eine genauere Untersuchung der Abweichung müsste man prüfen, ob sie eine Folge der Aufsummierung von Rundungsfehlern durch die Programmroutine sein kann, da die Programmierung von Gleichung (4.37) aufwendiger ist.

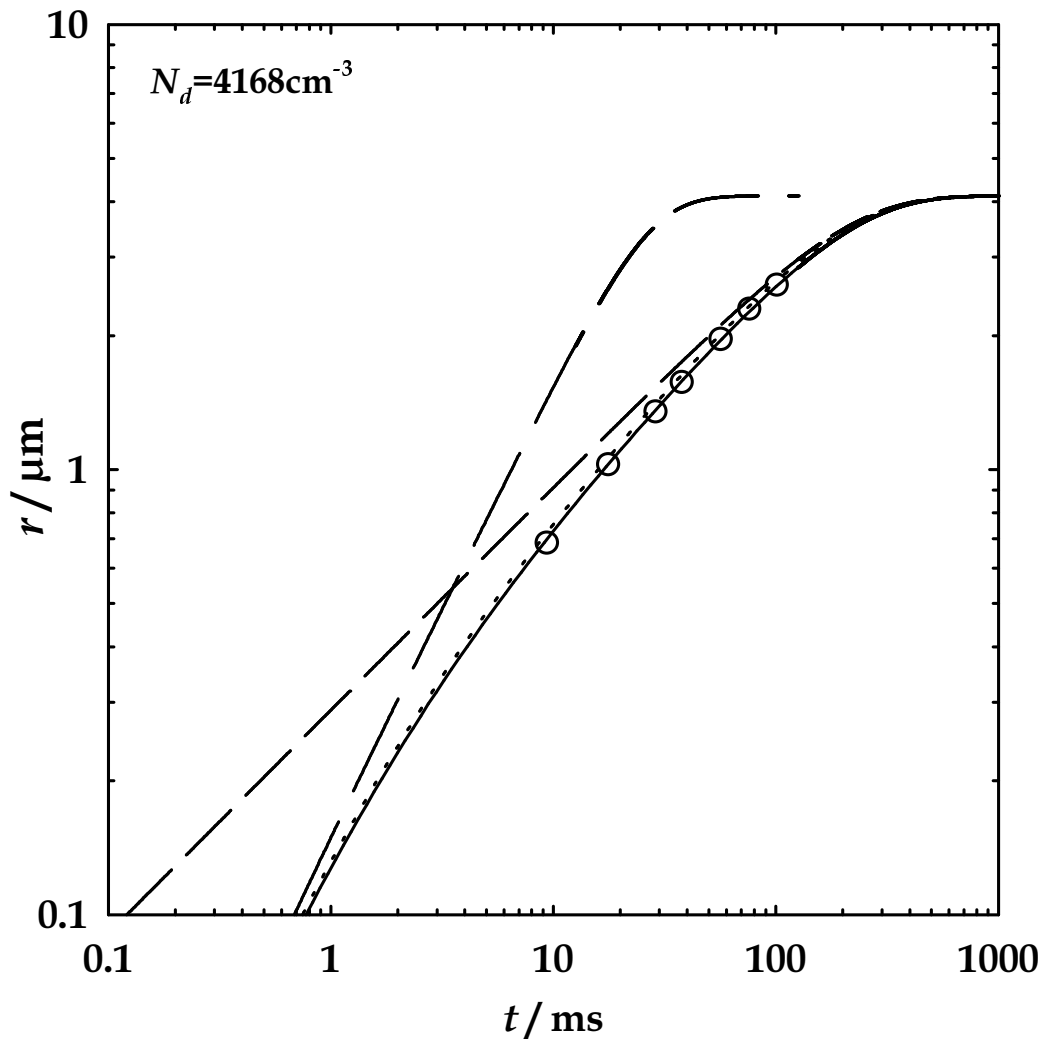


Abb. 4.7: Vergleich der berechneten Wachstumsfunktionen mit experimentellen Werten. Die Kreise sind die gemessenen Tröpfchenradien, die durchgezogene Linie ist der nach *Fuchs* und *Sutugin* [41] berechnete Tröpfchenradius, die gepunktete Linie der nach *Vesala et al.* [39] berechnete Radius, die lang-gestrichelte Linie der nach der Lösung für das *free molecule regime* berechnete Radius und die kurz-gestrichelte Linie der nach dem Ansatz für das *continuum regime* berechnete Radius.

In Abb. 4.7 sieht man, dass die Beschreibung des Wachstumsphänomens nach *Fuchs* und *Sutugin* mit den experimentellen Daten gut übereinstimmt. Alle weiteren Betrachtungen basieren daher auf der Beschreibung der Flüsse nach *Fuchs* und *Sutugin*.



### 4.2.3 Tröpfchenwachstum als Summe verschiedener Effekte

Die im vorigen Teilkapitel vorgestellte Beschreibung des Tröpfchenwachstums durch Massen- und Wärmeflüsse macht es möglich, das Wachstum als Ergebnis einer Summe von Systemveränderungen zu verstehen. Abb. 4.8 zeigt die zeitliche Entwicklung der Systemparameter, die auf die Flussgleichungen  $I$  und  $Q$  Einfluss haben.

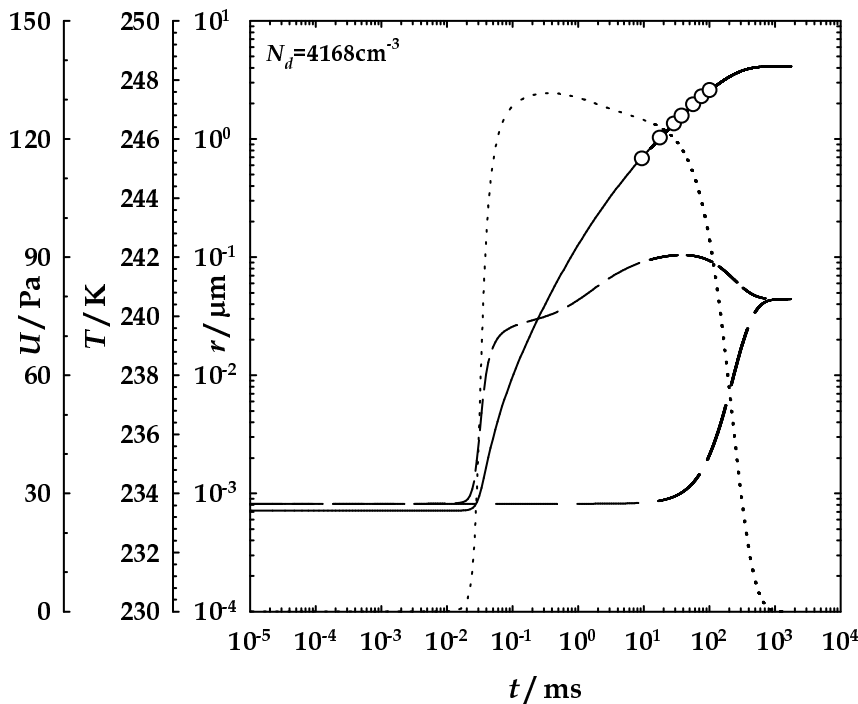


Abb. 4.8: Die Wachstumsfunktion und die mit dem Wachstumsprozess verbundenen Änderungen von Systemparametern. Die Kreise sind die gemessenen Tröpfchenradien, die durchgezogene Linie ist der nach *Fuchs* und *Sutugin* [41] berechnete Tröpfchenradius, die gepunktete Linie der Überschussdampfdruck  $U$ , die lang-gestrichelte Linie die Systemtemperatur  $T_\infty$  und die kurz-gestrichelte Linie die Tröpfchentemperatur  $T_d$ .

Zu Beginn ist das Wachstum sehr gehemmt. Dies liegt daran, daß der Überschussdampfdruck durch den Einfluss der *Kelvin*-Gleichung nahe Null ist und damit der resultierende Massenfluss sehr klein ist (vgl. Abb. 4.6). Trotzdem wächst das Tröpfchen langsam, aber stetig, und der Einfluss der *Kelvin*-Gleichung geht zurück. Die Folge ist ein starker Anstieg von  $U$  und dem entsprechend eine Zunahme des Massenflusses. Vermehrtes Tröpfchenwachstum ist die Folge und damit ein weiterer Anstieg des Überschussdampfdrucks. Gleichzeitig erwärmt sich das Tröpfchen durch die freiwerdende Kondensationswärme, die der Wärmefluss nicht so schnell im System verteilen kann. Das Ende dieser Spirale ist erst erreicht,

wenn der Einfluss der *Kelvin*-Gleichung auf den Gleichgewichtsdampfdruck auf wenige Prozent gesunken ist. Der Überschussdampfdruck erreicht sein Maximum und stagniert. Der Massenfluss ist sehr groß und wächst noch mit zunehmenden Tröpfchenradius. Erst der Einbruch des Überschussdampfdrucks durch den verbrauchsbedingten Rückgang des Dampfdrucks, führt zur Abnahme des Massenflusses und schließlich zum Stillstand des Wachstums. Bis zum starken Abfall des Massenflusses ist der Wärmefluss zum Tröpfchen durch Kondensation größer als der Wärmefluss vom Tröpfchen in die Gasphase durch Wärmeleitung. Daher steigt die Temperatur des Tröpfchens bis dahin stark über die Systemtemperatur an. Anschließend wird ein Großteil der in den Tröpfchen befindlichen Wärmemenge an das System abgegeben. Nur langsam und spät erhöht sich die Systemtemperatur aufgrund der großen Wärmekapazität der Gasphase im Vergleich zu der der Tröpfchen. Am Ende des Wachstumsprozesses sind die Temperaturen wieder gleich.

#### 4.2.4 Die Wachstumsfunktion im Rekompressexperiment

Bei den bisherigen Betrachtungen wurden als Startbedingungen für die Berechnung des Wachstums die Systembedingungen zum Zeitpunkt der abgeschlossenen Rekompresseion im Nukleationspulsexperiment angenommen. Dies gilt unter der Voraussetzung, dass der Wachstumsprozess um einiges langsamer als die Rekompresseion erfolgt, und daher hauptsächlich unter Rekompresseionsbedingungen abläuft. Um den Einfluss der Rekompresseion auf das Wachstum zu untersuchen, kann man die Systemparameter im Expansionsminimum als Startparameter für das Tröpfchenwachstum wählen und einen Rechteckpuls für den Gesamtdruck 1 ms nach dem Expansionsminimum programmieren. Dann ist im realen Experiment die Rekompresseionsphase abgeschlossen, die 0.5 ms nach der Mitte des Expansionsminimums beginnt. Der Gesamtdruck  $p_{ges}$  ändert sich dann von  $p_{ges,exp}$  zu  $p_{ges,rec}$ . Die neuen Wachstumsbedingungen leiten sich daraus ab. Für die Systemtemperatur nach der Rekompresseion folgt entsprechend Gleichung (3.1)

$$T_{\infty,nach} = T_{\infty,vor} \left( \frac{p_{ges,rec}}{p_{ges,exp}} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} . \quad (4.38)$$

Für den Dampfdruck in der freien Gasphase ergibt sich

$$p_{v,\infty,nach} = p_{v,\infty,vor} \left( \frac{p_{ges,rec}}{p_{ges,exp}} \right). \quad (4.39)$$

In Abb. 4.9 wird deutlich, dass die Programmierung dieser Änderungen in guter Näherung ausreicht, den tatsächlichen Verlauf des Experiments für die Wachstumsrechnung zu simulieren.

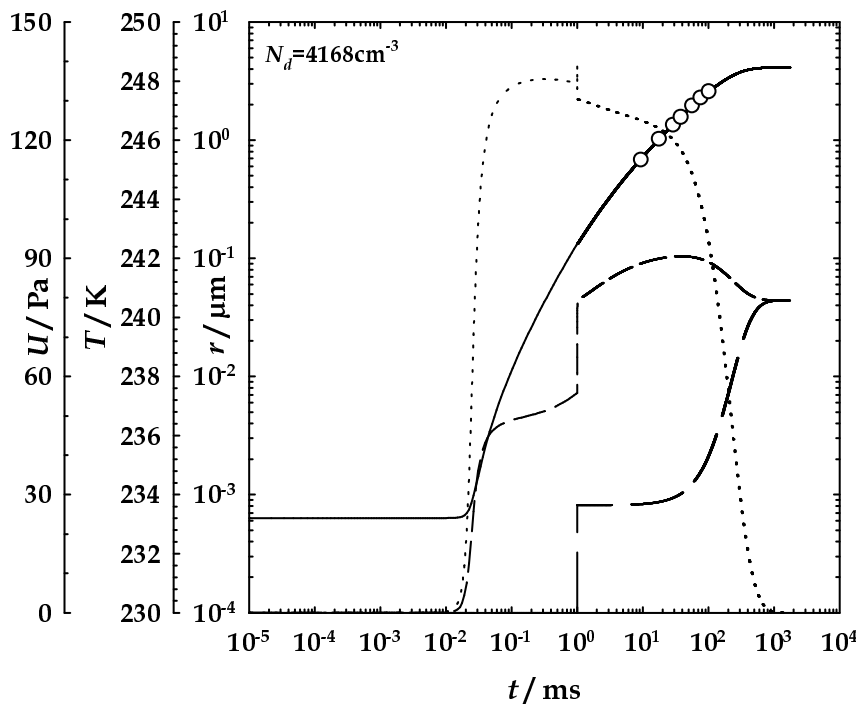


Abb. 4.9: Die Wachstumsfunktion mit programmierter Rekompresseion. Starttemperatur  $T_{exp} = 230.00$  K; Startgesamtdruck  $p_{ges,exp} = 39.32$  kPa; Startdampfdruck  $p_{v,exp} = 164.0$  Pa; Rekompresseionsgesamtdruck  $p_{ges,rec} = 40.9$  kPa. Die Kreise sind die gemessenen Radien, die durchgezogene Linie ist der nach *Fuchs* und *Sutugin* [41] berechnete Tröpfchenradius, die gepunktete Linie der Überschussdampfdruck  $U$ , die lang-gestrichelte Linie die Systemtemperatur  $T_{\infty}$  und die kurz-gestrichelte Linie die Tröpfchentemperatur  $T_d$ .

Die Erhöhung der Gasphasentemperatur führt zu einem geringeren Wärmefluss vom Tröpfchen in die Gasphase, während die Freisetzung von Kondensationswärme nahezu unbeeinflusst von der Rekompresseion bleibt. Dies hat wie erwartet eine sprunghafte Temperaturerhöhung des Tröpfchens zur Folge. Durch die Rekompresseion erhöht sich auch kurzzeitig der Überschussdampfdruck, der aber in Folge der Temperaturerhöhung des Tröpfchens und dem damit verbundenem Anstieg von  $p_{e,r}$  unter den Wert vor der Rekompresseion fällt. Der weitere Verlauf aller Parameter entspricht dem der reinen Rekompresseionsrechnung (vgl. Abb. 4.6). Auffällig ist besonders die Trägheit mit der die Wachstumsfunktion dem

Rekompressionsvorgang begegnet. Dies zeigt, dass die Näherung, das Wachstum werde hauptsächlich durch die Rekompressionsbedingungen beeinflusst, gerechtfertigt ist.

### 4.3 Wachstum bei verschiedenen Temperaturen

Im Rahmen dieser Arbeit sind Wachstumskurven bei 230 K, 240 K und 250 K gemessen worden. Es bietet sich daher an, die Wachstumsfunktion nach *Fuchs* und *Sutugin* bei den verschiedenen Temperaturen zu betrachten. Hält man die Teilchenzahldichte konstant, so verteilt sich der Dampf auf eine gleichgroße Anzahl von Tröpfchen. Die zur Verfügung stehende Dampfmenge unterscheidet sich aber deutlich. Bei der Betrachtung von Abb. 3.8 fällt auf, dass, um die gleiche Teilchenzahldichte von Tröpfchen zu bilden, eine höhere Übersättigung gewählt werden muss, je niedriger die Systemtemperatur ist. Dies täuscht bei der ersten Betrachtung eine höhere Dampfmenge bei niedrigeren Temperaturen vor. Wegen der starken Temperaturabhängigkeit von  $p_e$  fällt aber in Wirklichkeit der Überschussdampfdruck, der die treibende Kraft des Massenflusses ist, mit sinkender Temperatur. Die Folgen sind langsames Wachstum und kleinere Abbruchradien. In Abb. 4.10 ist dieser Zusammenhang bei annähernd konstanter Teilchenzahldichte im Temperaturvergleich gezeigt. So gut die berechneten Wachstumskurven die experimentellen Werte beschreiben, so fällt doch auf, dass mit steigender Temperatur Abweichungen zunehmen. Es deutet sich bei den 250 K-Messungen eine stärkere Krümmung der Messwerte an, als sie nach der Theorie erwartet wird. Dies deckt sich mit den Beobachtungen bei der Analyse des Wachstumsabbruchs (vgl. Abb. 4.3), wo festgestellt wurde, dass die Tröpfchen bei 250 K nicht die erwartete Größe erreichen. Interessant wäre festzustellen, ob sich dieser Trend bei höheren Temperaturen fortsetzt, oder dies nur die Folge einer Unzulänglichkeit des Experiments ist.

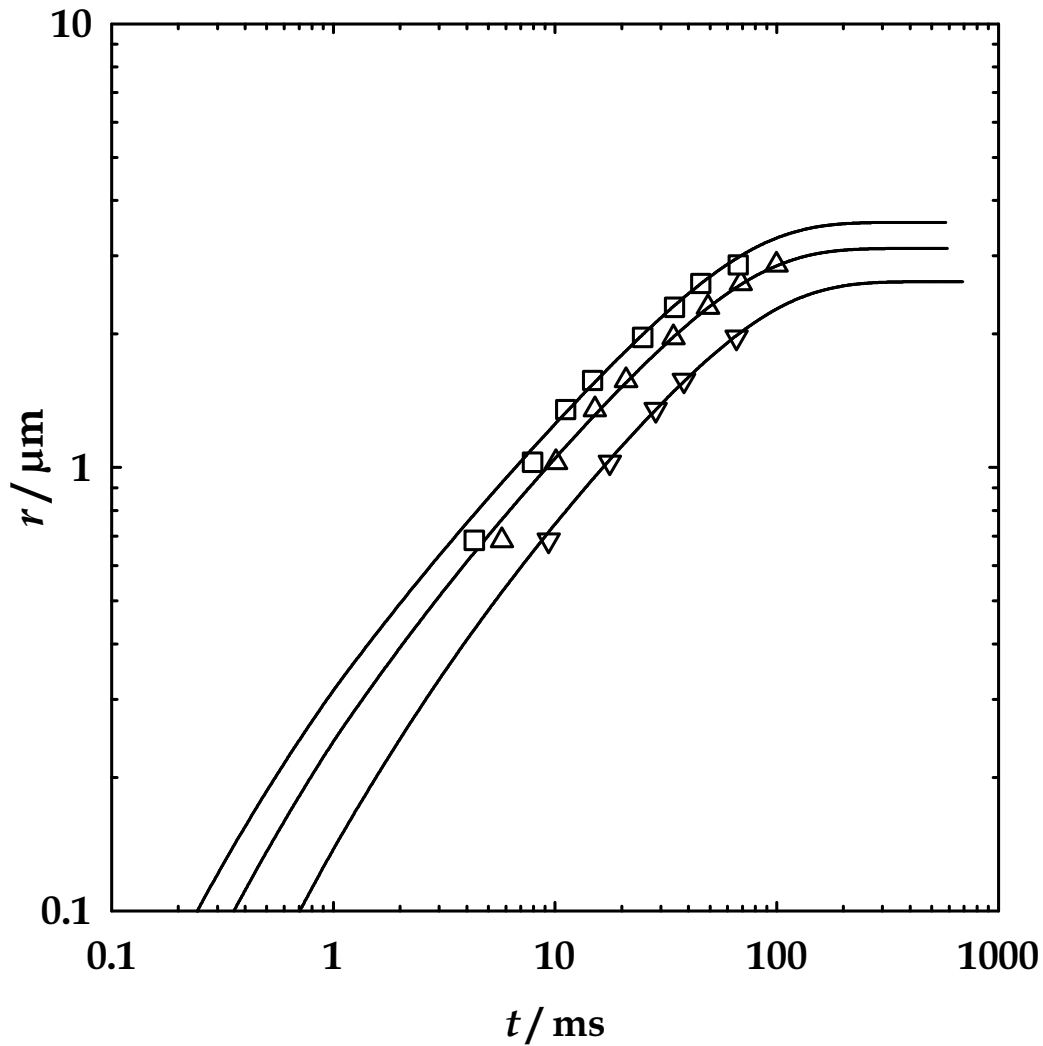


Abb. 4.10: Die Wachstumsfunktionen nach *Fuchs* und *Sutugin* [41] mit programmierter Rekompensation für 3 Temperaturen im Vergleich. 230 K: Dreiecke nach unten (Teilchenzahldichte  $N_d = 17196 \text{ cm}^{-3}$ ; Starttemperatur  $T_{exp} = 229.92 \text{ K}$ ; Startgesamtdruck  $p_{ges,exp} = 40.90 \text{ kPa}$ ; Startdampfdruck  $p_{v,exp} = 170.8 \text{ Pa}$ ; Rekompensionsgesamtdruck  $p_{ges,rec} = 42.22 \text{ kPa}$ ); 240 K: Dreiecke nach oben (Teilchenzahldichte  $N_d = 19296 \text{ cm}^{-3}$ ; Starttemperatur  $T_{exp} = 240.30 \text{ K}$ ; Startgesamtdruck  $p_{ges,exp} = 47.25 \text{ kPa}$ ; Startdampfdruck  $p_{v,exp} = 416.5 \text{ Pa}$ ; Rekompensionsgesamtdruck  $p_{ges,rec} = 48.57 \text{ kPa}$ ); 250 K: Quadrate (Teilchenzahldichte  $N_d = 18290 \text{ cm}^{-3}$ ; Starttemperatur  $T_{exp} = 249.99 \text{ K}$ ; Startgesamtdruck  $p_{ges,exp} = 50.94 \text{ kPa}$ ; Startdampfdruck  $p_{v,exp} = 839.3 \text{ Pa}$ ; Rekompensionsgesamtdruck  $p_{ges,rec} = 51.88 \text{ kPa}$ ).

#### 4.4 Verbindung von Streu- und Wachstumsfunktion

Im Kapitel 4.2 wurden verschiedene Wachstumsfunktionen diskutiert, wobei die Funktion nach *Fuchs* und *Sutugin* in Verbindung mit der Simulation einer Rekompensation den experimentellen Verlauf am besten beschreibt. Die Überprüfung dieser Funktion war nur an sieben, experimentell aus den Extremwerten der Streulichtmessung hervorgehenden ausgezeichneten Radien möglich. Abb. 4.11 zeigt dies noch einmal in linearer Darstellung.

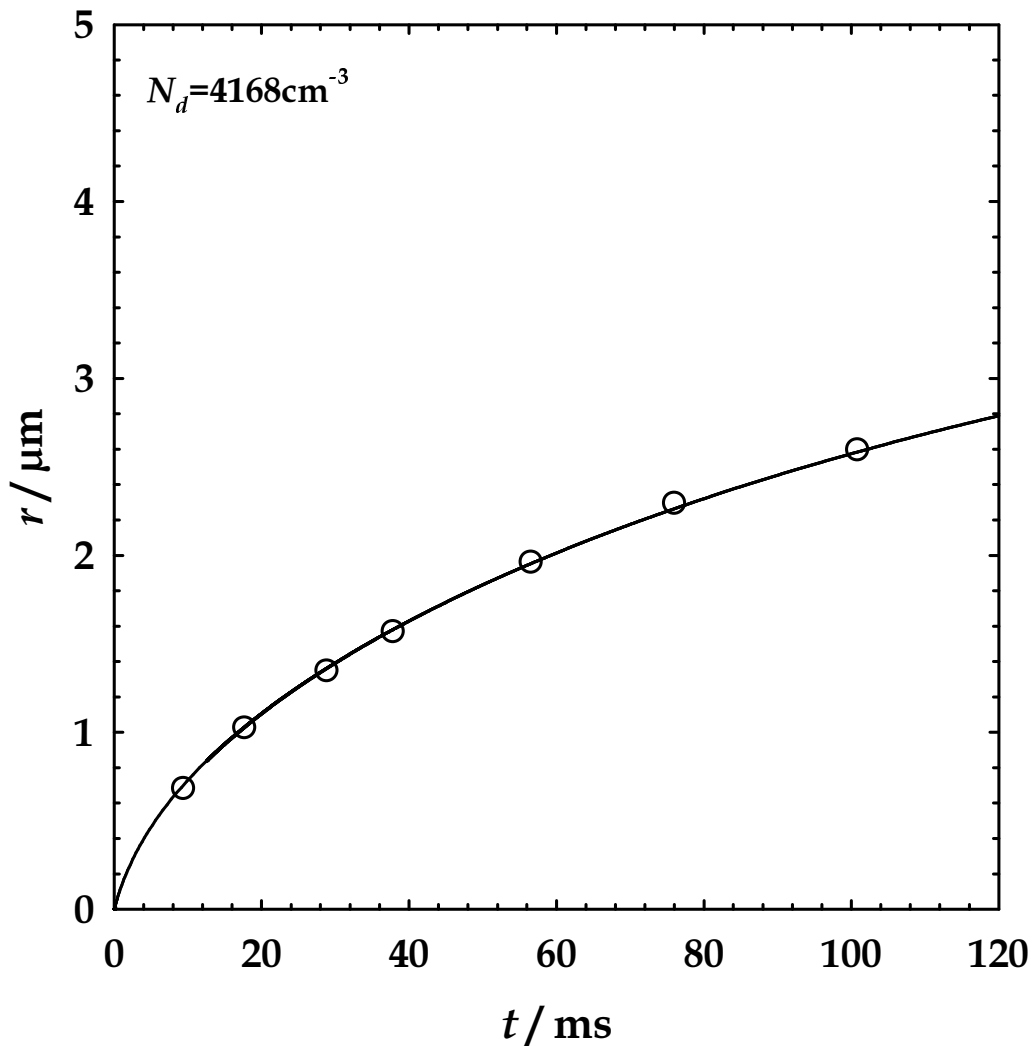


Abb. 4.11: Die Wachstumsfunktion mit programmierter Rekompensation. Starttemperatur  $T_{\text{exp}} = 230.00\text{ K}$ ; Startgesamtdruck  $p_{\text{ges,exp}} = 39.32\text{ kPa}$ ; Startdampfdruck  $p_{v,\text{exp}} = 164.0\text{ Pa}$ ; Rekompensationsgesamtdruck  $p_{\text{ges,rec}} = 40.9\text{ kPa}$ . Die Kreise sind die gemessenen Tröpfchenradien, die durchgezogene Linie ist der nach *Fuchs* und *Sutugin* [41] berechnete Tröpfchenradius.

Die geringe Anzahl der Werte nimmt, wie im nächsten Kapitel deutlich werden wird, mit zunehmender Teilchenzahldichte noch weiter ab, da dann bis zum Wachstumsabbruch weniger *Mie*-Extrema durchlaufen werden. Eine experimentelle Überprüfung der Wachstumsfunktion ist dann auf diesem Wege nicht mehr möglich.

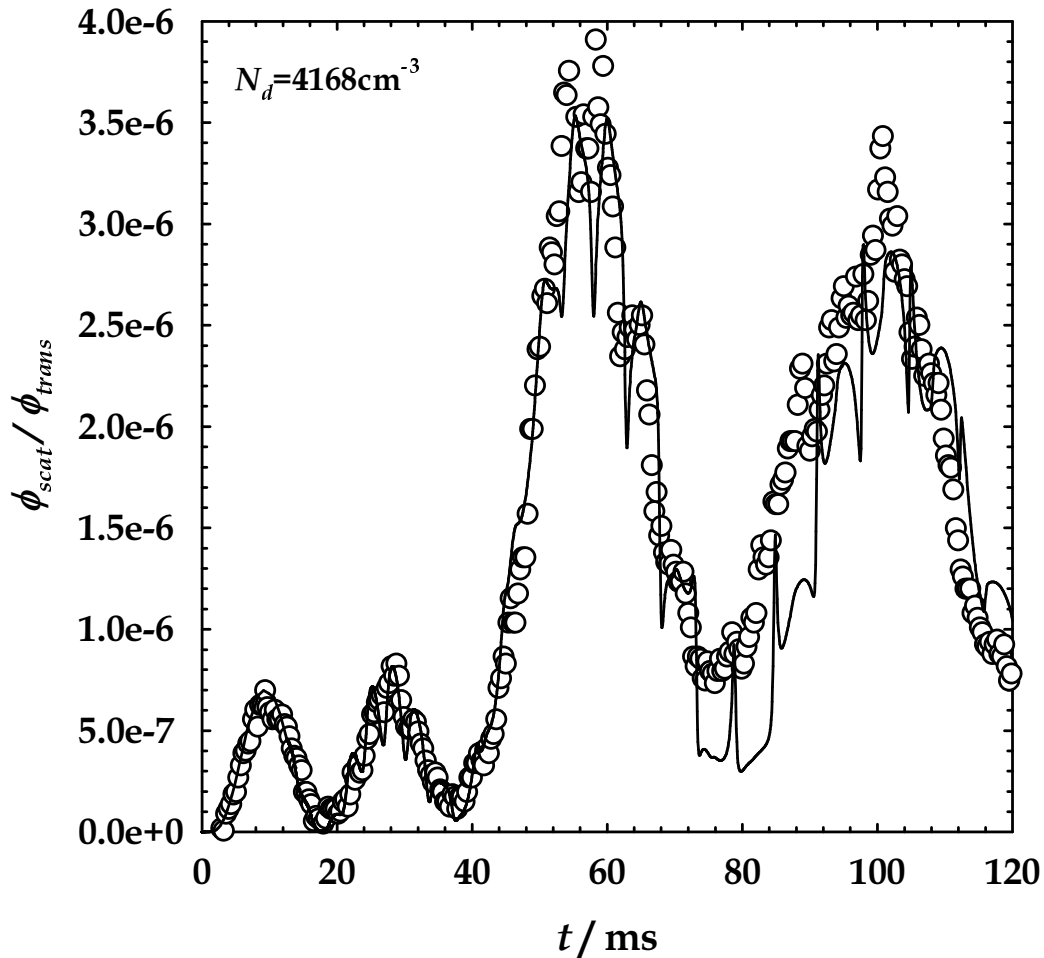


Abb. 4.12: Vergleich der experimentellen Streulichtkurve mit einer für den monodispersen Fall berechneten. Diese ergibt sich aus der Wachstumsfunktion nach *Fuchs* und *Sutugin* [41] mit programmierter Rekompresseion. Starttemperatur  $T_{\text{exp}} = 230.00$  K; Startgesamtdruck  $p_{\text{ges,exp}} = 39.32$  kPa; Startdampfdruck  $p_{\text{v,exp}} = 164.0$  Pa; Rekompresseionsgesamtdruck  $p_{\text{ges,rec}} = 40.9$  kPa. Die Kreise sind Meßwerte, die durchgezogene Linie ist die berechnete Streufunktion.

Die gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Werten und der Wachstumsfunktion führt zur folgenden Überlegung. Ist der Radius eines Tröpfchens durch die Wachstumsfunktion zu allen Zeiten beschreibbar, so muss auch das sich daraus ergebende *Mie*-Signal zu allen Zeiten berechenbar sein. D. h. wird die Wachstumsfunktion  $r(t)$  mit der Streufunktion  $I_{\text{scat}}(r)$  gekoppelt, dann kann die gesamte gemessene Streulichtkurve zur Überprüfung der Wachstumsfunktion

dienen. Zur Berechnung der Streufunktion fand hier ein FORTRAN-Programm von Szymanski [47] Verwendung. Abb. 4.12 zeigt die nach dieser Überlegung für eine monodisperse Tröpfchenpopulation berechnete Streulichtkurve im Vergleich mit den experimentellen Streulichtdaten. Die gute Übereinstimmung ist als Beweis für die Richtigkeit der Überlegung zu werten.

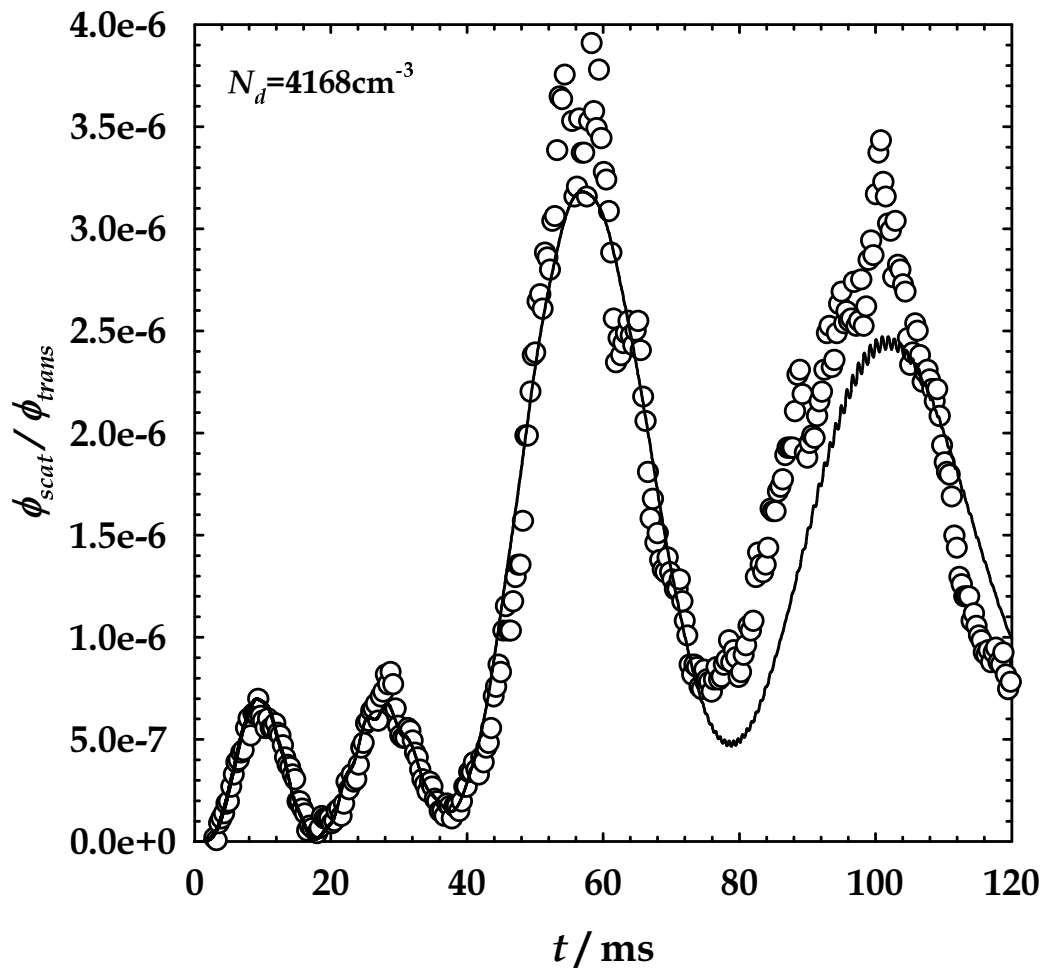


Abb. 4.13: Vergleich der experimentellen Streulichtkurve mit einer für 2% Polydispersität berechneten Streufunktion, die sich aus der Wachstumsfunktion nach *Fuchs* und *Sutugin* [41] mit programmierter Rekompensation ergibt. Starttemperatur  $T_{\text{exp}} = 230.00 \text{ K}$ ; Startgesamtdruck  $p_{\text{ges,exp}} = 39.32 \text{ kPa}$ ; Startdampfdruck  $p_{v,\text{exp}} = 164.0 \text{ Pa}$ ; Rekompensionsgesamtdruck  $p_{\text{ges,rec}} = 40.9 \text{ kPa}$ . Die Kreise sind Meßwerte, die durchgezogene Linie ist die berechnete Streufunktion.

Sogar die Feinstruktur, besonders die des dritten Maximums, ist in den experimentellen Streuintensitäten wiederzufinden. Die Rechnung einer von der Wachstumsfunktion abhängenden Streukurve, bei der der Tröpfchenpopulation 2% Polydispersität unterstellt wird, ergibt ein vollständiges Verschwinden der Feinstruktur (vgl. Abb. 4.13). Daher muss die Tröpfchenpopulation eine



Polydispersität zwischen Null und 2% aufweisen. Eine genauere Analyse der Polydispersität als Funktion der Zeit geht über den Rahmen dieser Arbeit hinaus, dürfte jedoch einen interessanten Ansatzpunkt für die oben erwähnte *Ostwald-Reifung* ergeben (vgl. [48]). Geringe Polydispersität ist ein Qualitätsbeweis für die Anlage des Experiments, da für eine möglichst genaue Bestimmung der Teilchenzahldichte der Tröpfchen, wie sie für die Messung von Keimbildungsraten Voraussetzung ist, eine nahezu monodisperse Tröpfchenpopulation benötigt wird.

#### 4.5 Wachstumsfunktion und Teilchenzahldichte

Wie die Darstellung der experimentellen Ergebnisse zeigt (Abb. 3.9 - Abb. 3.11), besteht eine deutliche Abhängigkeit der Wachstumsfunktion für das einzelne Tröpfchen vom Gesamtensemble der Tröpfchen. Es bleibt festzuhalten, dass die Gleichgewichtsbedingung und damit der Abbruch des Wachstums mit größerer Teilchenzahldichte früher erreicht wird. Dies liegt daran, dass sich eine zwar größere Dampfmenge (höhere Teilchenzahldichten bilden sich mit höherer Übersättigung) auf eine überproportional größere Anzahl von gebildeten Tröpfchen verteilen muß. Wie der Vergleich verschiedener berechneter Wachstumskurven (vgl. Abb. 4.14) mit unterschiedlichen Teilchenzahldichten bei 240 K zeigt, wird diesem Umstand Rechnung getragen. Durch die Kopplung der Wachstumsrechnung mit der Streufunktion nach Kapitel 4.4 kann auch für große Teilchenzahldichten, die nur wenige *Mie*-Extrema aufweisen, durch Vergleich von berechnetem und experimentellem Streusignal die Gültigkeit der Wachstumsfunktion gezeigt werden. Für alle Teilchenzahldichten ist eine gute Übereinstimmung von berechneter Wachstumsfunktion und tatsächlichem Wachstum feststellbar.

Bei der quantitativen Übereinstimmung der, basierend auf der Wachstumsfunktion, berechneten Streukurven mit den experimentellen Streudaten könnte in Zukunft aus den Intensitätswerten, noch bevor das erste *Mie*-Maximum erreicht wird, der Radius der Tröpfchen und auch ihre Teilchenzahldichte bestimmt werden. Dies eröffnet die Möglichkeit, den Messbereich bei Keimbildungsexperimenten zu höheren Übersättigungen (und damit Teilchenzahldichten und Keimbildungsraten) zu erweitern.

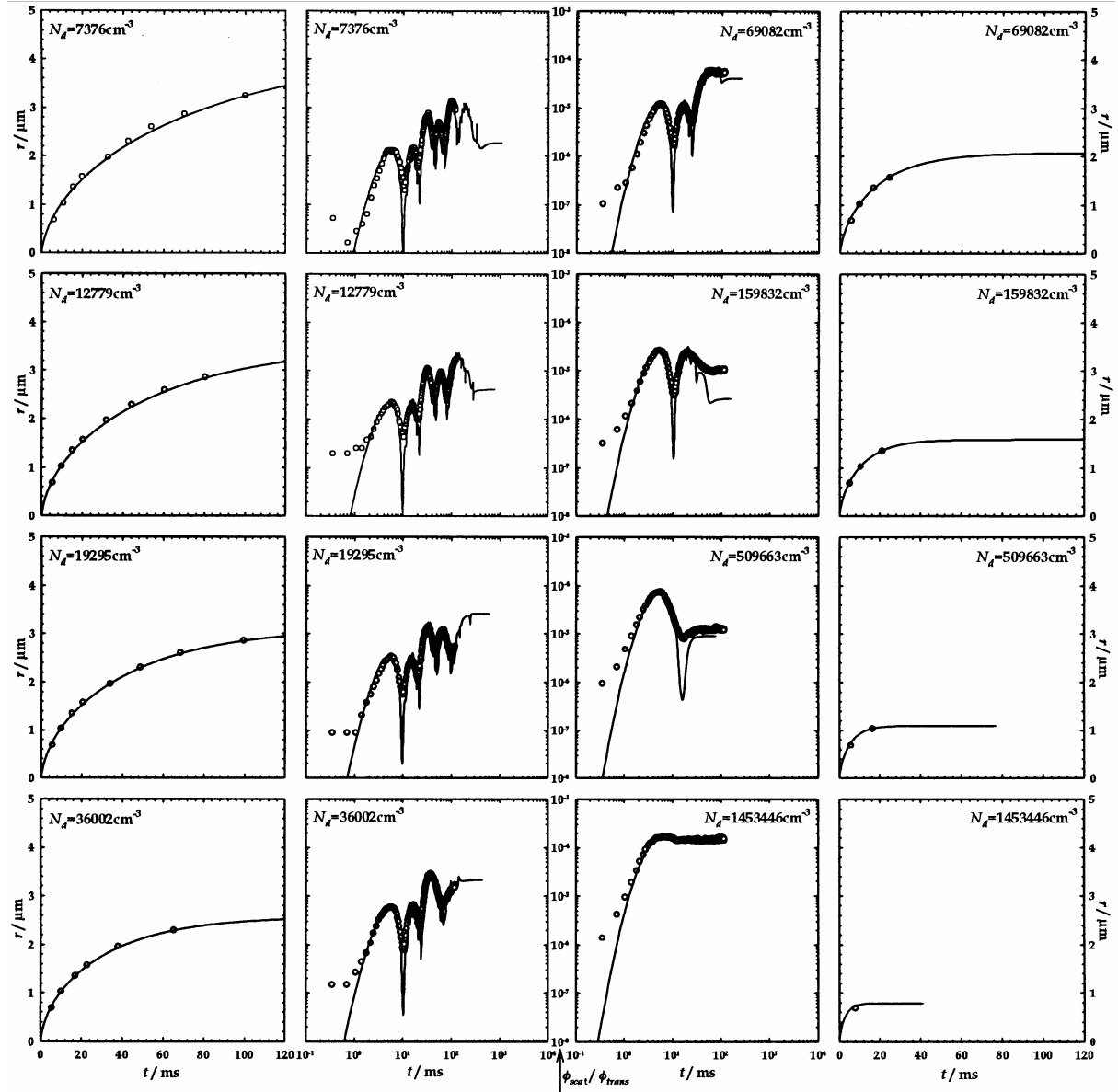


Abb. 4.14: Vergleich der Streu- und Wachstumsfunktionen (mit Rekompensation) bei 240 K in Abhängigkeit von der Teilchenzahldichte. Die Kreise sind Messwerte, die durchgezogenen Linien sind die berechneten Wachstums-, bzw. Streufunktionen. Der Fehler der experimentellen Streuintensität beträgt bei der niedrigsten Teilchenzahldichte  $\pm 5 \times 10^{-8}$ , bei den beiden höchsten Teilchenzahldichten  $\pm 1 \times 10^{-6}$  und bei allen übrigen Teilchenzahldichten  $\pm 5 \times 10^{-7}$ .

## 5. Zusammenfassung

Die Kondensation von Wasserdampf zu Aerosolen beeinflusst erheblich die Chemie und Physik der Atmosphäre. Für eine zufriedenstellende Beschreibung des Kondensationsvorgangs mit theoretischen Modellen sind Messungen von Keimbildungs- und Wachstumsraten einfacher Systeme Voraussetzung.

In dieser Arbeit wurden erstmals mit einer im Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie in Göttingen entwickelten Nukleationspulskammer (mit der bisher ausschließlich Keimbildungsraten gemessen wurden) Messungen des Wachstums von reinen Wassertröpfchen, die zuvor durch homogen Keimbildung entstanden sind, durchgeführt. Die Wachstumskurven wurden mit Hilfe der Mie-Lichtstreuungstheorie analysiert. Es wurde die Gasphase durch adiabatische Expansion auf Starttemperaturen von 230 K, 240 K und 250 K abgekühlt und dabei überkritisch übersättigt. Hierbei wurden durch homogene Keimbildung Teilchenpopulationen von nanometergroßen Keimen erzeugt, deren Anzahldichte kontrolliert und reproduzierbar einstellbar war. So ergibt sich der Startradius der Tröpfchen aus der Größe des jeweils kritischen Clusters. Durch gezielte Variation der Übersättigung wurde die Keimbildungsrate so gewählt, dass Teilchenzahldichten von 560 bis 1.5 Millionen Teilchen pro Kubikzentimeter entstanden.

Dieses Verfahren ermöglicht, das Wachstum bei unterschiedlichen Teilchenzahldichten der Aerosolpartikel zu beobachten. Die experimentellen Wachstumskurven zeigen qualitativ das für späte Stadien erwartete Verhalten von diffusionsbestimmtem Wachstum. Bei hohen Teilchenzahldichten verlangsamt sich das Wachstum der Tröpfchen durch die Verknappung des zur Verfügung stehenden Dampfes frühzeitig, bevor es ganz zum Wachstumsstillstand kommt. Eine experimentelle Beobachtung des anschließend zu erwartenden Alterungsprozesses (*Ostwald-Reifung*) liegt außerhalb des experimentellen Zeitfensters von etwa 120 ms.

Ein Vergleich der gemessenen Wachstumskurven mit Vorhersagen verschiedener Wachstumstheorien unter Berücksichtigung der Terme des Massen- und Wärmeflusses sowie der Massenbilanz führt zu einer quantitativen Übereinstimmung.

Im Einzelnen wurde zunächst überprüft, ob das Wachstumsende mit der zur Kondensation zur Verfügung stehenden Dampfmenge, die durch Einwaage und Temperatur gegeben ist, übereinstimmt. Dieser Vergleich ist in Abb. 4.3 zu sehen. Die Übereinstimmung kann als eine Bestätigung sowohl der berechneten Temperatur, der freigesetzten Wärmemengen als auch der Berechnung des stark temperaturabhängigen Dampfdrucks angesehen werden.

Des Weiteren wurde der zeitliche Verlauf des Wachstums berechnet und mit den aus 30 Streukurven ermittelten Wachstumskurven verglichen. Es zeigt sich, dass die Beschreibung des Wachstumsprozesses durch die theoretische Analyse von *Fuchs* und *Sutugin* eine quantitative Übereinstimmung mit sämtlichen Wachstumskurven ergibt. Hierbei muss unterstrichen werden, dass die Theorie keine freien Anpassparameter enthält. Es wurden lediglich Literaturwerte für den Diffusionskoeffizienten, die Wärmeleitfähigkeit, die mittleren freien Weglängen, den Gleichgewichtsdampfdruck, die Oberflächenspannung, die Dichte und die latente Wärme der Verdampfung temperaturabhängig eingesetzt. Die spezifische Wärmekapazität des Trägergas- / Dampfgemisches wurde mit der des Trägergase bei 240 K approximiert und konstant gehalten.

Die Güte der Übereinstimmung wird besonders deutlich beim Betrachten der Abb. 4.7 und Abb. 4.11. Die aus der Wachstumstheorie folgende Wachstumskurve ermöglicht die Vorhersage der gesamten *Mie*-Streukurve mit erstaunlich präziser Beschreibung selbst kleinster Details (vgl. Abb. 4.12 und Abb. 4.13).

In Abb. 4.14 ist in einer Zusammenschau die quantitative Beschreibung einer homologen Reihe von Wachstumskurven und *Mie*-Streukurven gegeben, wobei ein Teilchenzahldichtenbereich von 4 Größenordnungen überstrichen wird. Selbst bei höchsten Teilchenzahldichten, die sich bislang durch ihre geringe Anzahl an Extremwerten der Streukurve einer Überprüfung der Wachstumsrechnung durch Vergleich mit einer Wachstumskurve entzogen, gelang es, durch den Vergleich von berechneter und gemessener Streukurven, die Gültigkeit der Wachstumsfunktion zu zeigen.

## A. Anhang

### A.1 Verwendete Substanzen

H<sub>2</sub>O wurde vollständig entsalzt verwendet. Zur Reinigung wurde eine Anlage des Typs Milli-Q RG der Fa. Millipore eingesetzt. Zur Entfernung gelöster Fremdgase wurde das Wasser im Verdampfer der Mischungsapparatur mit der Rotationspumpe entgast.

Argon wurde in 99.996%iger Qualität von der Fa. Linde bezogen und nach Filtration (vgl. [49]) verwendet.

### A.2 Verwendete Größen und Funktionen

Allgemein:

$$k = 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

$$\pi = 3.141592654$$

$$R = 8.31441 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$N_A = 6.022045 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Für Argon:

$$M_g = 39.948 \text{ g mol}^{-1}$$

$$C_{p,m,g} = 20.87 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ (nach [50])}$$

$\chi$  und  $\lambda_g$  wurden nach [36] berechnet.

$$\kappa_g = 1.666$$

Für Wasser:

$$M_v = 18.0152 \text{ g mol}^{-1}$$

$$C_{p,m,l} = 75.291 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ (nach [51])}$$

$$\kappa_v = 1.343$$

$\lambda_v$  wurde nach [36] berechnet.

$D$  wurde nach [52] berechnet.

$$\sigma / \text{N m}^{-1} = (93.6635 + (0.009133 (T / \text{K})) - (0.000275 (T / \text{K})^2)) / 1000 \text{ (vgl. [53])}$$

$$L_s / \text{J kg}^{-1} = ((-3.0189229943 \times 10^{-8} (T / \text{K})^4) + (0.000032258745486 (T / \text{K})^3) - (0.0140367671 (T / \text{K})^2) + (0.6125605656 (T / \text{K})) + 2890.6368683149) \times 1000 \text{ (nach Werten aus [54])}$$



Tab. A.2: Systemparameter der einzelnen Wachstumsmessungen. Der erste Block beinhaltet die 230 K-Messungen, der zweite die 240 K- und der dritte die 250 K-Messungen.  $N_d$  = Teilchenzahldichte der Tröpfchen;  $p_{ges,ini}$  = Gesamtdruck vor der Expansion;  $p_{v,ini}$  = Dampfdruck vor der Expansion;  $\kappa = C_p / C_v$  der Gasmischung;  $p_{ges,exp}$  = Gesamtdruck im Expansionsminimum;  $p_{v,exp}$  = Dampfdruck im Expansionsminimum;  $T_{exp}$  = Temperatur im Expansionsminimum;  $S_{exp}$  = Übersättigung im Expansionsminimum;  $p_{ges,rec}$  = Gesamtdruck nach der Rekompresseion;  $p_{v,rec}$  = Dampfdruck nach der Rekompresseion;  $T_{rec}$  = Temperatur nach der Rekompresseion;  $S_{rec}$  = Übersättigung nach der Rekompresseion.

$N_d$ / $\text{cm}^{-3}$	$p_{ges,ini}$ / kPa	$p_{v,ini}$ / Pa	$\kappa$	$p_{ges,exp}$ / kPa	$p_{v,exp}$ / Pa	$T_{exp}$ / K	$S_{exp}$	$p_{ges,rec}$ / kPa	$p_{v,rec}$ / Pa	$T_{rec}$ / K	$S_{rec}$
580	66.79	277.1	1.6641	36.38	150.9	230.04	11.08	37.58	155.9	233.03	8.35
913	66.79	280.9	1.6640	36.38	153.0	230.04	11.23	37.58	158.0	233.03	8.46
1117	66.79	280.9	1.6640	36.34	152.9	229.95	11.33	37.50	157.7	232.84	8.62
2291	70.30	288.5	1.6641	38.31	157.2	230.07	11.50	39.55	162.3	233.01	8.71
3098	70.30	293.8	1.6640	38.28	160.0	230.02	11.77	39.52	165.2	232.96	8.91
4168	72.21	301.2	1.6641	39.32	164.0	230.00	12.08	40.90	170.6	233.65	8.57
6387	73.68	304.8	1.6641	40.16	166.1	230.09	12.12	41.57	172.0	233.28	8.97
7975	73.68	307.4	1.6641	40.11	167.4	229.99	12.34	41.74	174.1	233.67	8.73
11562	73.68	308.6	1.6640	40.08	167.9	229.91	12.49	41.70	174.7	233.59	8.83
17196	75.18	314.0	1.6640	40.90	170.8	229.92	12.70	42.22	176.4	232.87	9.61
35345	77.51	323.7	1.6640	42.16	176.1	229.91	13.10	43.79	182.9	233.41	9.42
68675	79.09	332.5	1.6640	43.03	180.9	229.94	13.42	44.66	187.7	233.36	9.71
7377	74.01	651.9	1.6612	44.87	395.2	240.21	10.30	46.11	406.2	242.83	8.24
12779	75.51	665.2	1.6612	45.74	403.0	240.13	10.58	47.07	414.7	242.88	8.37
19296	77.85	686.3	1.6612	47.25	416.5	240.30	10.76	48.57	428.2	242.97	8.57
36002	88.92	691.5	1.6618	53.93	419.4	240.21	10.93	55.64	432.7	243.22	8.46
69082	80.30	710.3	1.6611	48.65	430.3	240.14	11.29	50.02	442.4	242.81	8.99
159832	82.78	732.3	1.6611	50.23	444.3	240.29	11.49	51.81	458.3	243.28	8.91
509663	86.20	759.9	1.6612	52.29	461.0	240.26	11.96	53.96	475.7	243.28	9.24
1453446	90.74	799.9	1.6612	54.99	484.8	240.17	12.69	57.00	502.5	243.63	9.45
747	70.23	1154.2	1.6565	47.00	772.5	250.02	8.11	48.12	790.8	252.35	6.76
1102	70.23	1165.0	1.6564	46.97	779.2	249.96	8.22	48.09	797.7	252.29	6.86
1647	71.66	1173.4	1.6565	47.93	784.8	249.95	8.28	48.78	798.8	251.71	7.22
4012	71.66	1198.0	1.6563	47.93	801.2	249.96	8.46	48.78	815.5	251.72	7.37
10466	74.61	1230.5	1.6564	49.89	822.9	249.94	8.70	50.88	839.1	251.88	7.48
18290	76.13	1254.4	1.6565	50.94	839.3	249.99	8.83	51.88	854.8	251.81	7.66
37819	79.34	1311.0	1.6564	53.14	878.1	250.09	9.15	54.59	902.1	252.78	7.43
83626	80.96	1337.7	1.6564	54.15	894.8	249.97	9.44	55.65	919.5	252.68	7.64
184135	82.61	1365.0	1.6564	55.24	912.7	249.93	9.66	56.65	936.0	252.44	7.95
1459038	89.56	1471.7	1.6565	59.92	984.6	249.98	10.37	61.93	1017.6	253.27	8.04

## A.4 Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

$A$	Oberfläche
$a$	Radius
$\beta$	von $Kn$ abhängende Korrektur des Massenflusses
$\beta_T$	von $Kn_T$ abhängende Korrektur des Massenflusses
$C$	Wärmekapazität
$D$	Diffusionskoeffizient des Dampfes im Trägergas
$\chi$	Wärmeleitfähigkeit der Gasphase
$I$	Massenfluß
$J$	Keimbildungsrate
$Kn$	<i>Knudsenzahl</i> bezüglich des Dampfes
$Kn_T$	<i>Knudsenzahl</i> bezüglich des Trägergases
$k$	<i>Boltzmann-Konstante</i>
$\kappa$	Verhältnis von $C_p$ und $C_v$
$L$	latente Wärme der Verdampfung
$\lambda$	Wellenlänge
$\lambda_g$	mittlere freie Weglänge der Trägergasmolekel
$\lambda_v$	mittlere freie Weglänge der Dampfmolekel
$M$	molare Masse
$m$	Masse
$n$	Stoffmenge
$N$	Teilchenzahldichte
$N_A$	<i>Avogadro-Konstante</i>
$p$	Druck
$p_e$	Gleichgewichtsdampfdruck
$Q$	Wärmefluß
$R$	allgemeine Gaskonstante
$r$	Tröpfchenradius
$\rho$	Dichte
$S$	Übersättigung
$T$	Temperatur
$t$	Zeit
$U$	Überschußdampfdruck
$V$	Volumen
$\omega_v$	Verhältnis von Dampf- und Gesamtdruck
$z$	Anzahl
$Z$	Stoßzahl



**Indices:**

<i>0</i>	Zustand am Beginn des Wachstums zur Zeit $t = 0$
<i>ber.</i>	berechnet
<i>c</i>	im <i>continuum regime</i>
<i>d</i>	Tröpfchen
<i>exp</i>	zum Zeitpunkt der Expansion
<i>eff</i>	effektiv
<i>fin</i>	Zustand am Ende des Wachstums zur Zeit $t = \infty$
<i>g</i>	Komponente mit niedrigem Siedepunkt (Trärgas)
<i>ges</i>	gesamt
<i>graph</i>	graphisch
<i>it.</i>	iterativ berechnet
<i>k</i>	im <i>free molecule regime</i>
<i>l</i>	in flüssiger Phase
<i>m</i>	molare Größe
<i>p</i>	bei konstantem Druck
<i>r</i>	auf der Tröpfchenoberfläche
<i>rec</i>	zum Zeitpunkt der Rekompensation
<i>s</i>	massenbezogene Größe
<i>sys</i>	System
$\sigma$	Grenzflächenspannung der Dampfkomponente in flüssiger Phase
<i>v</i>	der Komponente mit hohem Siedepunkt (Dampf)

## Literatur

- [1] C. T. R. Wilson, *Philos. Trans. Roy. Soc. London* **A 189**, 265 (1897).
- [2] R. Strey, P. E. Wagner und Y. Viisanen, *J. Phys. Chem.* **98**, 7748 (1994).
- [3] J. H. Seinfeld und S. N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics*, John Wiley & Sons, New York (1998).
- [4] I. M. Lifshitz und V. V. Slyozov, *J. Phys. Chem. Solids* **19**, 35 (1961).
- [5] C. Wagner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **65**, 581 (1961)
- [6] Coulier, *J. Pharm. Chim.* **22**, 165 (1875).
- [7] Coulier, *J. Pharm. Chim.* **22**, 254 (1875).
- [8] J. Kiessling, *Abh. d. naturwiss. Vereins von Hamburg-Altona*, 3. Abt. 1 (1884).
- [9] R. von Helmholtz, *Wied. Ann.* **27**, 508 (1886).
- [10] J. Aitken, *Trans. Roy. Soc. Edinburgh* **35**, 1 (1890).
- [11] J. Aitken, *Proc. Roy. Soc. London* **51**, 408 (1892).
- [12] C. T. R. Wilson, *Proc. Roy. Soc. London* **A 142**, 88 (1933).
- [13] T. G. Owe Berg und D. C. George, *J. Geophys. Res.* **73**, 3103 (1968).
- [14] N. Nix, *Kondensation und Verdampfung an künstlichen und natürlichen Aerosolen*, Dissertation, RWTH Aachen (1968).
- [15] A. Cohen, *Tellus* **21**, 736 (1969).
- [16] M. A. Vietti und B. G. Schuster, *J. Chem. Phys.* **58**, 434 (1973).
- [17] M. A. Vietti und B. G. Schuster, *J. Chem. Phys.* **59**, 1499 (1973).
- [18] E. F. Allard und J. L. Kassner, *J. Chem. Phys.* **42**, 1401 (1965).
- [19] G. Mie, *Ann. Physik* **4**, 377 (1908).
- [20] M. Kerker, *The Scattering of Light*, Academic Press, New York (1969).
- [21] P. E. Wagner, *J. Colloid Interface. Sci.* **44**, 439 (1973).
- [22] P. E. Wagner, *Untersuchung des Tröpfchenwachstums in einer schnellen Expansionsnebelkammer*, Dissertation, Universität Wien (1974).
- [23] P. E. Wagner, *J. Colloid Interface. Sci.* **53**, 439 (1975).
- [24] M. A. Vietti und J. L. Fastook, *Trans. Am. Geophys. Union* **55**, 268 (1974).
- [25] M. A. Vietti und J. L. Fastook, *J. Rech. Atmos.* **9**, 181 (1975).
- [26] M. A. Vietti und J. L. Fastook, *J. Chem. Phys.* **65**, 174 (1976).
- [27] D. E. Hagen, J. Schmitt, M. Trueblood und J. Carstens, *Bul. Am. Meteorological Soc.*, 803 (1989).
- [28] P. Roth und R. Fischer, *Phys. Fluids* **28**, 1665 (1985).
- [29] H. W. J. Goosens, J. W. Cleijne, H. J. Smolders und M. E. H. van Dongen, *Exp. Fluids* **6**, 561 (1988).

- [30] F. Peters und B. Paikert, *Exp. Fluids* **7**, 521 (1989).
- [31] F. Peters und B. Paikert, *Int. J. Heat Mass Transfer* **37**, 293 (1994).
- [32] F. Peters und K. A. J. Meyer, *Int. J. Heat Mass Transfer* **38**, 3285 (1995).
- [33] T. Rodemann und F. Peters, *Int. J. Heat Mass Transfer* **40**, 3407 (1997).
- [34] J. C. Maxwell, *Encyclopedia Britannica* **2**, 82 (1877); Nachdruck: *The Scientific Papers of James Clerk Maxwell, Vol. 2, Edited by W. D. Niven*, University Press, Cambridge (1890), p. 625.
- [35] N. A. Fuchs, *Evaporation and Droplet Growth in Gaseous Media*, Pergamon, London (1959).
- [36] P. E. Wagner in *Topics in Current Physics* **29** (Aerosol Microphysics II), Edited by W. H. Marlow, Springer-Verlag, Berlin (1982), p. 129.
- [37] P. E. Wagner, *J. Aerosol Sci.* **22**, 789 (1991).
- [38] S. Heidenreich, *J. Aerosol Sci.* **25**, 49 (1994).
- [39] T. Vesala, M. Kumala, R. Rudolf, A. Vrtala und P. E. Wagner, *J. Aerosol Sci.* **28**, 565 (1997).
- [40] N. A. Fuchs und A. G. Sutugin in *International Reviews in Aerosol Physics and Chemistry: Topics in Current Aerosol Research (Part 2)*, Edited by G. M. Hidy and J. R. Brock, Pergamon, New York (1971), p. 1.
- [41] N. A. Fuchs und A. G. Sutugin, *Highly Dispersed Aerosols*, Ann Arbor Science Publications, Ann Arbor (1970).
- [42] R. Strey, *Untersuchungen zur Kinetik von Fällungen aus wäßrigen Lösungen mit Hilfe von schnellen Sprungmethoden*, Dissertation, Georg-August-Universität zu Göttingen (1978).
- [43] P. E. Wagner und R. Strey, *J. Chem. Phys.* **80**, 5266 (1984).
- [44] R. Strey und J. Winkler, *BASIC-Programm zur Steuerung und Auswertung von Keimbildungsexperimenten*, Göttingen (1990).
- [45] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 3. Auflage, VCH, Weinheim (1987), p. 50.
- [46] T. Richarz, *Ann. Phys.* **19**, 457 (1908).
- [47] W. Szymanski, *LEAD.FOR, FORTRAN-Programm zur Berechnung von Streulichtintensitäten*, Universität Wien (1980). Umsetzung für BASIC: S. Wonczak, Universität zu Köln (1998).
- [48] M. Kahlweit, F. Lichterfeld, R. Strey und J. Jen in *Decomposition of Alloys: the Early Stages, 2nd Acta-Scripta Metall. Conference*, Pergamon, Oxford (1984), p. 61.
- [49] O. Preining, P. E. Wagner, F. G. Pohl und W. Szymanski, *Aerosolforschung am Institut für Experimentalphysik der Universität Wien, Part III: Heterogeneous Nucleation and Droplet Growth*, Universität Wien (1981), p. 146.

- [50] Landolt und Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik*, 6. Auflage, II. Band, 4. Teil, Springer-Verlag, Berlin (1961), p. 692.
- [51] D. R. Lide (Editor), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 72<sup>nd</sup> Edition, CRC Press, Boca Ranton (1991), p. 5-35.
- [52] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtis und R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, 2<sup>nd</sup> Printing, John Wiley & Sons, New York (1965), p. 600.
- [53] Y. Viisanen, R. Strey und H. Reiss, *J. Chem. Phys.* **99**, 4680 (1993).
- [54] D'Ans und Lax, *Taschenbuch für Physiker und Chemiker*, Springer-Verlag, Berlin (1967), p. 1-619.
- [55] J. Bell und R. Strey, *Bulletin American Physical Society, Los Angeles Meeting (March 16 - 20)*, Los Angeles (1998).